

daß sich im Stutzen *r* bei dem Füllen Flüssigkeit und Luft begegnen müssen, so daß, wenn dadurch keine Verlangsamung der Füllperiode eintreten soll, dieser Stutzen ziemlich groß genommen werden muß.

Mir lag nun aber vor allen Dingen daran, das Ventil gegenüber der bisherigen, in die Praxis bereits eingeführten Ausführung nach Fig. 2 *austauschbar* zu machen, so daß bei den zahlreichen, jetzt im Betrieb befindlichen Apparaten das bisherige Ventil unmittelbar gegen das neue ausgewechselt werden kann. Dazu mußte ich aber die bisherige Weite von *r* beibehalten, und diese ist nicht groß genug, um ohne Stauung Flüssigkeit und Luft sich

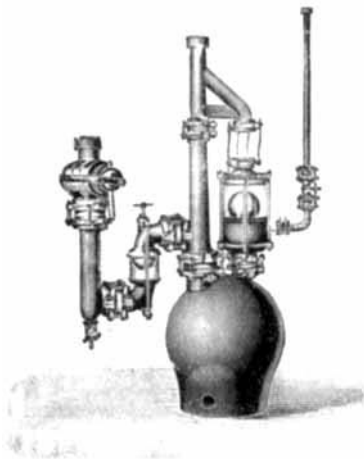


Fig. 6

hier begegnen zu lassen. Bei neuen kompletten Apparaten würde man allerdings nach Fig. 5 arbeiten können, doch muß dieses „Einheitsventil“ seine Brauchbarkeit im Dauerbetriebe erst erweisen, während das bei den einfachen Ventilen nach Fig. 3 und 4 bereits geschehen ist.

Ich möchte zum Schluß noch darauf hinweisen, daß der Unterschied dieses neuen automatischen Montejus gegenüber anderen vornehmlich in der völligen Unabhängigkeit vom spez. Gew. beruht, da seine sämtlichen Teile in ihrem spez. Gew. auf den ungünstigsten Fall eingerichtet sind und die Konstruktion des Apparates eine Änderung der Gewichtsverhältnisse bei Veränderung der Förderbedingungen nicht erforderlich macht. Der Appa-

rat funktioniert also in gleicher Weise, wenn im Betriebe das spez. Gew. oder die Förderhöhe oder der Druck der Preßluft geändert wird. Ferner sind jetzt die einzigen beiden beweglichen Teile auf zwei leicht herstellbare, bei Ersatz immer wieder passende, einfache Kugeln beschränkt, bei denen also jedes Klemmen, Ecken oder Anstoßen fortfällt, und die wegen ihrer völligen Rundung selbstverständlich immer auf ihren Sitz passen müssen. Damit ist auch die unbedingte Sicherheit des Betriebes gewährleistet. Ein Drehen der Ventilkugeln auf ihren Sitzen schadet nichts, ist sogar wegen möglichst gleichmäßiger Beanspruchung wünschenswert. Besonders

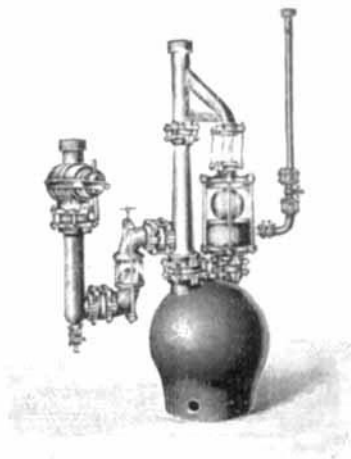


Fig. 7

wichtig ist es auch, daß die Austauschbarkeit gegen die früheren Ventile bei den schon in die zahlreichen Betriebe eingeführten Apparaten gewahrt ist.

Die Einschaltung eines Drahtglaszylinders in das Ventilgehäuse ermöglicht endlich, das Spiel der Kugel *d* direkt zu beobachten und die Arbeit des Apparates zu kontrollieren. Ich verweise hierzu auf die beiden Abbildungen Fig. 6 und 7, welche nach photographischen Aufnahmen eines in Betrieb befindlichen Montejus angefertigt sind. Fig. 6 zeigt das Montejus während der Füllperiode und Fig. 7 während der Abdrückperiode.

Die Herstellung und den Vertrieb dieser Apparate habe ich den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, A.-G. in Charlottenburg, übertragen.

Referate.

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

Neuerungen an Nitrierzentrifugen. (Z. f. chem. App.-Kunde 1, 693. [1906].)

Die Maschinenfabrik Selwig & Lange in Braunschweig hat an Nitrierzentrifugen Verbesserungen angebracht, welche 1. das Untertauchen des Materials auf mechanische Weise bewirken und 2. das Zirkulieren der Säure während des Laufens der Trommel ermöglichen. Eine Aluminiumklappe drückt das Material unter den Spiegel der Säure, während die Zirkulation dadurch entsteht, daß die

Säure gezwungen wird, ihren Weg vom Boden aus durch den durchlochten Konus in das Innere der Trommel zu nehmen. *Rd.*

G. Lunge. Die Darstellung des Nitroglycerins nach Nathan, Thomson und Rintoul. (Z. f. das ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, 393—95.)

Lunge bespricht ein Verfahren zur Nitroglycerindarstellung, welches in der englischen Staatspulverfabrik Watham Abbey und in mehreren anderen englischen Fabriken nach den britischen Patentschriften 15 983/1901 und 3020/1903 ausgeführt wird, und welches einen erheblichen tech-

nischen Vorteil mit sich bringt. Das Verfahren betrifft eine Verbesserung beim Nitrierprozeß, wodurch die Abscheidung und Weiterbildung von gelöstem oder mechanisch gebundenem Nitroglycerin in der Abfallsäure aufgehoben und dadurch neben anderen Vorteilen die Nachscheidung ganz vermieden wird. Es wurde nämlich gefunden, daß, wenn man nach der Nitrierung des Glycerins und dem Ablassen des gebildeten Nitroglycerins der Abfallsäure ganz geringe Mengen Wasser zusetzt, in dieser keine weitere Bildung und Abscheidung von Nitroglycerin erfolgt. Die zuzusetzende Wassermenge ist so gering, daß die spätere Konzentration der Säure nicht beeinträchtigt wird. Die Abfallsäure kann also nach der Nitrierung in jedem beliebigen Gefäß ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufgehoben werden. Weiterhin wird die Apparatur zur Ausführung des Verfahrens eingehend besprochen. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen. (Französisches Patent 366 729 vom 31./5. 1906 ab. G. Reschke, Hamburg.)

Verwendung von Fenchel oder Fenchelsamen mit oder ohne Zusatz von Holzmehl als Zusatz zu Ammoniakspeter zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen.

Beispiele: 1. 86% Ammonsalpeter, 14% Fenchel; 2. 85,5% Ammonsalpeter, 1% Dinitrobenzol; 13,5% Fenchel; 3. 87% Ammonsalpeter, 7% Fenchel, 6% Holzmehl; 4. 86,7% Ammonsalpeter, 1% Dinitrobenzol, 6,6% Fenchel, 5,7% Holzmehl; 5. 81,8% Ammonsalpeter, 6,6% Fenchel, 5,6% Holzmehl, 1% Dinitrobenzol, 5% Kupferoxalat. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung eines plastischen Sprengstoffs unter Verwendung von Trinitrotoluol.

(Franz. Patent 369 661 vom 18./7. 1906 ab. C. E. Bichel, Hamburg.)

Der Sprengstoff soll zur Füllung von Geschossen, Minen, Torpedos usw. dienen. Das Verfahren zu seiner Herstellung besteht darin, daß dem Trinitrotoluol feste, flüssige oder in Lösung gebrachte Harze allein oder unter Zusatz von flüssigem Dinitrotoluol zugemischt werden. Den harzigen Zumischkörpern oder dem Gemisch dieser mit Trinitrotoluol kann noch Kollodiumwolle zugesetzt werden

Beispiele: 1. 87% Trinitrotoluol, 13% Copaivabalsam.

2. 87% Trinitrotoluol, 12% Copaivabalsam, 1% Kollodiumwolle.

3. 85% Trinitrotoluol, 5% flüssiger Styrax, 10% flüssiges Dinitrotoluol.

4. 85% Trinitrotoluol, 4,5% flüssiger Styrax, 5% Kollodiumwolle, 10% flüssiges Dinitrotoluol. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung eines plastischen Trinitrotoluolsprengstoffs. (Belgisches Patent Nr. 193 469.

Vom 17./7. 1906. C. E. Bichel, Hamburg.)

Der Sprengstoff soll zur Füllung von Geschossen, Minen und Torpedos dienen. Das Verfahren zu seiner Herstellung besteht darin, daß man dem Trinitrotoluol feste, flüssige oder in Lösung gebrachte Harze allein für sich oder unter Zusatz von Dinitrotoluol zumischt. Das Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, daß man entweder den harzigen Zumischkörpern oder dem Gemisch aus diesen mit Trinitrotoluol Kollodiumwolle bei-

mischt. Beispiele: 1. 87% Trinitrotoluol, 13% Copaivabalsam; 2. 87% Trinitrotoluol, 12% Copaivabalsam, 1% Kollodiumwolle; 3. 85% Trinitrotoluol, 5% flüssiger Styrax, 10% flüssiges Dinitrotoluol; 4. 85% Trinitrotoluol, 4,5% flüssiger Styrax, 0,5% Kollodiumwolle, 10% flüssiges Dinitrotoluol. *Cl.*

Sprengstoff. (Amer. Pat. Nr. 839 450 vom 25./12. 1906. C. E. Bichel, Hamburg.)

Um die Schlagwettersicherheit bekannter Sprengstoffmischungen zu erhöhen, sollen denselben Alkali- oder Erdalkalichloride, im besonderen Kochsalz zugesetzt werden. *Cl.*

Verbesserung bei der Herstellung von Sprengstoffen.

(Englisches Patent Nr. 6705 vom 20./3. 1906 ab. Wilhelm Vernier, Wien.)

Zündsatz bestehend aus: 60 T. Knallquecksilber, 60 T. Kaliumchlorat oder einem anderen Sauerstoffträger, 5 T. feingepulvertem Aluminium, 20 T. einer Mischung von gleichen Teilen Acetylsilber und Kaliumpikrat. *Cl.*

Verbesserung in der Herstellung von Sprengstoffen.

(Englisches Patent 2985, vom 7./2. 1906 ab. Dr. S. t. Lascynski in Miedzianka b. Kiele [Rußland].)

Kalium- oder Natriumchlorat soll mit Petroleum in einem gerade zur Erzielung einer vollkommenen Verbrennung nötigen stöchiometrischen Verhältnis vermischt werden. Bei Verwendung von Kaliumchlorat sind hierzu 10%, bei Verwendung von Natriumchlorat 12% erforderlich. *Cl.*

Verbesserungen an Nitroglycerinsprengstoffen. (Brit.

Pat. 17 891 vom 9./8. 1906. Deutsche Priorität vom 21./10. 1905. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G. in Berlin.)

Patentinhaberin will schwer gefrierbare und wettersichere Nitroglycerinsprengstoffe dadurch herstellen, daß sie zu denselben ein Gemisch von Dinitromonochlorhydrin und Nitrodichlorhydrin zusetzt. Als Beispiel ist angegeben: 25% Nitroglycerin, 5% Dinitromonochlorhydrin, 10% Mononitrodichlorhydrin, 3,5% Dinitrotoluol, 1,5% Kollodiumwolle, 20% Ammonsalpeter, 10% Kalisalpeter, 9% Aluminiumstearat, 16% Kochsalz. *Cl.*

Verbesserung an Sprengstoffen. (Englisches Patent 18 692, vom 15./9. 1905 ab. Dr. O. Silberrad in Blackheat.)

Sprengstoffe von bestimmter Kraft und Detonationsgeschwindigkeit sollen derart hergestellt werden, daß man Nitrocellulose-Nitroglyceringelatine mit geeigneten Zusätzen von Holzmehl und Sauerstoffträgern und Harz oder bituminöser Kohle und Sauerstoffträgern ev. unter Zusatz anderer Körper vermischt. Als Beispiele sind angegeben:

- a) 85,84 Teile Nitroglycerin,
3,52 „ Nitrocellulose,
0,82 „ Harz,
9,00 „ Natronsalpeter.
- b) 70,0 Teile Natronsalpeter,
30,0 „ Holzmehl.
- c) 80,0 Teile Natronsalpeter,
12,0 „ Harz oder bituminöse Kohle.
- d) 1,0 Teile Schwefel,
0,1 „ Natriumbenzoat,
3,9 „ Ammoniumperchlorat.

Das Mischungsverhältnis dieser Substanzen soll im Verhältnis von 58,3 : 36,7x : xy : 5 stattfinden.

wobei der Wert $x = 2,3$ ist, während y je nach der gewünschten Kraft und Detonationsgeschwindigkeit der Sprengstoffe wechseln kann. *Cl.*

Verbesserte Sprengstoffe und Verfahren zur Herstellung derselben. (Englisches Patent 21 240, vom 25./9. 1906. Rudolf Weyel, Kippersteg.)

Herstellung handhabungssicherer und gegen Stoß und Schlag höchst unempfindlicher Sprengstoffe in plastischer und körniger Form, insbesondere von Chlorat- und Nitroglycerinsprengstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß den Chloraten bzw. dem Nitroglycerin oder Mischungen dieser Stoffe mit anderen Sauerstoffträgern oder Kohlenstoffträgern Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Aminen oder Amidophenolen zugesetzt werden. Die Kondensation der Amine oder Amidophenole soll in Gegenwart von Nitroglycerin und ev. Sauerstoffträgern bewirkt werden. Zwecks Herstellung von Chloratsprengstoffen soll die Anhydroformaldehydverbindung mit Körpern von Säurecharakter, z. B. Harzin, Pikrinsäure usw. verschmolzen und die Auflösung dieser Schmelze in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Terpentin, mit Chloraten vermischet werden.

Beispiele:

Pulverförmiger Sprengstoff.

- 5 T. Nitroglycerin,
- 10 T. Anhydroformaldehydanilin,
- 85 T. Ammonsalpeter.

Plastischer gepreßter Sprengstoff.

- 12 T. Anhydroformaldehydanilin,
- 26 T. Nitroglycerin,
- 62 T. Ammonsalpeter.

Verfahren zum Verhindern des Gefrierens von Nitroglycerinsprengstoffen. (Franz. Pat. 370 132 vom 1./10. 1906 ab. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Berlin.)

Die Gefrierbarkeit von Nitroglycerin enthaltenden Sprengstoffen soll durch den Zusatz eines Gemisches von Dinitromonochlorhydrin mit Nitrodichlorhydrin herabgesetzt werden.

Beispiele: a) 25% Nitroglycerin, 15% Dinitromonochlorhydrin, 3,5% Dinitrotoluol, 1,5% Kolloidumwolle, 20% Ammonsalpeter, 10% Kalisalpeter, 9% Aluminiumstearat, 16% Kochsalz.

b) 25% Nitroglycerin, 5% Dinitromonochlorhydrin, 10% Mononitrodichlorhydrin, 3,5% Dinitrotoluol, 1,5% Kolloidumwolle, 20% Ammonsalpeter, 10% Kalisalpeter, 9% Aluminiumstearat, 16% Kochsalz. *Cl.*

Verbesserungen bei der Herstellung rauchschwachen Schießpulvers. (Engl. Pat. Nr. 8604 vom 10./4. 1906 ab. R. Robrecht, Berlin.)

Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen Schießpulvers, darin bestehend, daß Pflanzenfasern von möglichst geringem Aschegehalt, z. B. Sönnhanf, während 12 Stunden in einer Nitriersäure von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil konz. Salpetersäure bei 25° nitriert werden. Hierauf wird das Nitriergut abgepreßt und in demselben Säuregemisch noch 2 Stunden in bedeckt gehaltenen Gefäßen weiter nitriert. Nach dem Auswaschen wird die so erhaltene Nitrocellulose in konz. Schwe-

felsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt, getrocknet und gekörnt. Das erhaltene Pulver soll sich durch große Stabilität und Durchschlagskraft auszeichnen. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von mündungsfeuerfreiem Pulver. (Franz. Pat. Nr. 364 413/6620 vom 30. Aug. 1906 ab. Carl Duttenhofer, Bergedorf.)

Um das beim Schusse entstehende Mündungsfeuer auf ein Minimum herabzudrücken oder ganz zu beseitigen, sollen den Nitrocellulose und Nitroglycerin enthaltenden Schießpulvern neben geringen Mengen indifferenten Stoffe wie Öle, Fette, Harze, geringe Mengen von Salzen zweibasischer organischer Säuren, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Salicylsäure usw., and zwar in Mengen von 1—20% zugesetzt werden. *Cl.*

Verfahren und Apparat zur Abdestillierung und Wiedergewinnung des Lösungsmittels bei der Herstellung von Sprengstoffen. (Englisches Patent 3661 vom 14./2. 1906 ab. Wenzelslaus Nikolsky, St. Petersburg.)

Das Verfahren bezieht sich auf die Wiedergewinnung des Lösungsmittels bei der Herstellung von rauchlosem Pulver. Es beruht im wesentlichen auf der Erwärmung des Pulverstranges in geschlossenem Raume, sofort, nachdem dasselbe die Presse verlassen hat. Die sich hierbei aus dem Pulverstrange entwickelnden Dämpfe des Lösungsmittels werden in einem besonderen Kühler kondensiert, während die sich nicht verdichtenden Dämpfe ihrer ursprünglichen Entwicklungsstelle wieder zugeführt werden. Es ist ferner ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens beschrieben. *Cl.*

von Höbli. Die Vorzüge des losen Sandbesatzes bei Sprengschüssen im Sinne der Unfallverhütung. (Monatsschrift f. d. Steinbruchberufsgenossenschaft 1907, 5—7.)

Verf. bespricht zunächst die Gefahren, welche mit der bisherigen Art des Besatzens der Bohrlöcher verbunden sind, und beschreibt dann ein neues Verfahren mit losem Besatz, welches kurz folgendes ist: In das fertige Bohrloch wird das lose Sprengpulver mittels des vorschriftsmäßigen Zinkblechtrichters oder der sonst in Anwendung kommende Sprengstoff eingebracht und die Zündschnur wie üblich eingeführt. Man läßt nunmehr mit der Hand vollkommen trockenen Sand lose einfließen, bis das Bohrloch bis oben hin voll ist. Jedes Festdrücken des Besatzes ist zu unterlassen. Der Sand bleibt so lose, wie er sich beim Hineinfließen in das Bohrloch selbst geschichtet hat. Das Entzünden der Zündschnur oder das Schließen des Stromes bei elektrischer Zündung erfolgt in üblicher Weise. Es war anzunehmen, daß besonders bei dem langsam wirkenden Schwarzpulver dieser lose Sandbesatz einfach ausgeblasen würde. Versuche, die mit den verschiedensten Sprengstoffen angestellt wurden, haben aber ergeben, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die Wirkung dieses Besatzes mindestens ebensogut, ja teilweise besser ist, wie bei dem bisher üblichen festen Lettebesatz. Der lockere Besatz scheint als elastisches Polster zu wirken. Der Druck der Pulvergase teilt sich zunächst der am nächsten gelegenen Schicht des losen Besatzes mit und pflanzt sich zonenweise nach außen fort.

Währenddem erfolgt die Wirkung der Sprenggase und zertrümmert das Gestein, noch ehe der Druck sich bis zur äußersten Schicht fortgepflanzt hat. Würde dieser Druck infolge zu geringer Höhe des Besatzes oder wegen zu langsamer Wirkung des verwendeten Sprengstoffs die äußerste Besatzschicht schon in dem Bruchteil einer Sekunde früher erreichen, ehe die Zertrümmerung des Gesteins erfolgt, so würde ein Ausblasen des Sprengschusses oder nur ein ganz geringes Anreißen des Gesteins stattfinden. Verschiedene Sprengstoffe, z. B. Petroklastit, sind, wie Versuche gezeigt haben, für den losen Besatz nicht geeignet. Die Gase puffen hier wirkungslos aus. Dagegen verhalten sich die brisanten Sprengstoffe wie Dynamit, Roburit, Westfalit, Donarit, Ammoncarbonit sehr günstig, ebenso Sprengpulver. Zum Schlusse bespricht Verf. noch die Voraussetzungen für eine vorteilhafte Wirkungsweise des losen Besatzes. *Cl.*

L. Wöhler und O. Mättler. Über die Wirkung der Initialzündung von Sprengstoffen. (Chem.-Ztg. 31, 351 [1907].)

In der Karlsruher chemischen Gesellschaft berichtete Wöhler über Versuche, welche Verf. mit hoch brisanten Stoffen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit sowohl durch Prüfung im Bleiblock als frei auf der Bleiplate angestellt haben. Es wurden ganz verschiedene Resultate erhalten. Die Wirkung als Initialzündung derselben Substanzen auf bekannte Sprengstoffe wurde durch Anordnung der Kombination als Füllung von Sprengkapseln auf der Bleiplate und im Bleiblock geprüft. Es wurde gefunden, daß sich Silberacid, Chlorato- und Perchloratotrimercuraldehyd gleich dem Knallquecksilber als Sprengkapselfüllung eignen, die beiden ersteren demselben sogar an Durchschlagkraft überlegen sind. Als unbrauchbar zur Initialzündung erwiesen sich Diazobenzonitrat, Schwefelstickstoff, Knallnatrium und Nitromethanquecksilber. Die Initialwirkung ist bei diesen Stoffen proportional der Stoßwirkung. Ferner wurde gefunden, daß die Minimalmenge der Initialladung unabhängig ist von der Menge des zu initiiierenden Sprengstoffs, aber abhängig von seiner Art und Beschaffenheit und vom Querschnitt der Anordnung. *Cl.*

Oswald Silberrad und Robert Crosbie Farmer. Die allmähliche Zersetzung der Schießwolle beim Lagern. (Z. f. das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 2, 61—64.)

Verf. haben Versuche angestellt, um die allmähliche Zersetzung der Schießwolle beim Lagern festzustellen. Diese Versuche wurden zum Teil in großem Maßstabe unter Anwendung mehrerer Hundert Kilogramm durchgeführt. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen in großen Thermostaten gearbeitet und für Temperaturkonstanz gesorgt. Der Zutritt von Feuchtigkeit, die von außerordentlichem Einfluß auf die Zersetzung ist, wurde durch verschiedene Mittel variiert. Bei den Versuchen wurden nachstehende Resultate erhalten:

1. Physikalische Veränderungen beim Lagern: Äußere Merkmale der Zersetzung treten im allgemeinen erst dann auf, wenn dieselbe sehr weit vorgeschritten ist, so daß aus ihnen über den Grad der Zersetzung nicht viel zu entnehmen ist. Am charakteristischsten für die Zersetzung von Schießwolle sind folgende Punkte:

- a) Der Geruch nach Stickstoffdioxyd tritt auf; daneben ist bei Gegenwart von Ätheralkoholresten auch der nach Äthylnitrit zu bemerken.
- b) Die Wirkung auf die Packmaterialien seitens der Stickoxyde und Säuren äußert sich derart, daß die Seidenhüllen der Patronen stark angegriffen werden. Geöltes Papier verhält sich ähnlich, während Gummihüllen wegen ihres Schwefelgehaltes, der durch Einwirkung der Stickoxyde in Schwefelsäure übergeht und dadurch die Zersetzung noch stark beschleunigt, aus diesem Grunde überhaupt nicht benutzt werden sollten.
- c) Das Aussehen variiert sehr mit den Lagerungsbedingungen. In heißer trockener Luft schrumpfen die Schießwollestangen allmählich, werden brüchig, außen porös und zeigen Streifen. Bei vorgeschrittener Zersetzung dunkelt die Farbe stark und wird zuweilen fast schwarz. In feuchter Luft entstehen infolge Hydrolyse zerfließliche saure Produkte, welche die Oberfläche klebrig machen und begierig Wasser anziehen. Das Innere der Stangen füllt sich schließlich mit einem weichen, halbkristallinischen, hauptsächlich aus Oxalsäure bestehenden Kern. An der Oberfläche verliert die Schießwolle allmählich ihre explosiven Eigenschaften, die Stangen verbrennen sehr schwer unter Zurücklassung eines inneren und äußeren Ringes unverbrannter Substanz. Dies ist, wenn es auch bis zu einem gewissen Grade in trockener Luft eintritt, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu bemerken.

Das Schwarzpulver in den Zündern der Patronen zerfällt allmählich unter Bildung eines feinen, teilweise zusammenbackenden braunen Pulvers.

2. Der Einfluß des Lagerns auf die chemische Zusammensetzung äußert sich in folgenden Veränderungen:

- a) Die Substanz erleidet allmählich aber andauernd einen Gewichtsverlust, der nicht in der Verflüchtigung von Resten des Gelatinierungsmittels seinen Grund hat, denn dessen prozentuale Menge ändert sich nicht, er wird vielmehr durch die Zersetzung von Salpetersäureestern hervorgerufen.
- b) Ebenso zeigt der Stickstoffgehalt eine Abnahme infolge der Bildung von entweichenden Stickoxyden.
- c) Die prozentuale Zunahme der in Ätheralkohol „löslichen“ Nitrocellulose mit gleichzeitiger Abnahme der „unlöslichen“ Nitrocellulose hat ihren Grund darin, daß bei der Zersetzung ätheralkohollösliche Verbindungen entstehen.
- d) Die geringe Zunahme des Acetonrückstandes hat ebenso ihren Grund in der Bildung acetonunlöslicher Zersetzungsprodukte und nicht in der Rückbildung von Cellulose aus Nitrocellulose.
- e) Der wässrige Auszug bildet ein Maß für den Zersetzungsgrad der Schießwolle, da die Zersetzungsprodukte der letzteren zum größten Teil wasserlöslich sind.
- f) Die Wärmeprobe liefert mit fortschreiten-

der Zersetzung immer niedrigere Zahlen, doch kann die Färbung des Reagenspapiers durch saure Produkte hervorgerufen werden, die sich schon vor der Wärmeprobe gebildet haben.

3. Eine Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch die bei der Zersetzung gebildeten Stickoxyde bewirkt, es tritt also Autokatalyse ein.

4. Der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre bestimmt weitgehend sowohl die Geschwindigkeit, wie die Natur der Zersetzung. Die erstere ist in feuchter Atmosphäre viel größer. Was die Natur der Zersetzung anbetrifft, so entstehen bei Gegenwart von Wasser infolge Hydrolyse zerfließliche Oxyssäuren, welche die Entzündung der Schießwolle erschweren, so daß in diesem Falle also Selbstentzündung kaum eintreten kann.

5. Der Einfluß der Feuchtigkeit macht sich hierbei insofern geltend, als die leicht eintretende Bildung von salpetriger Säure bei der Wärmeprobe zu Irrtümern dadurch Veranlassung geben kann, daß das Reagenspapier bereits saure Reaktion zeigt, wenn das Pulver — wenigstens in seinen ballistischen Wirkungen — noch völlig unverändert ist. Versuche haben dies bestätigt. Aber selbst wenn die ballistische Wirksamkeit beeinträchtigt wird, zeigt sich kaum Neigung zur Selbstentzündung. In dieser Hinsicht ist die bei Gegenwart von Wasser erfolgende Zersetzung wenig gefährlich, sie sollte aber wegen ihrer sehr großen Geschwindigkeit, welche die „Lebensdauer“ des verwendbaren Pulvers stark reduziert, nach Möglichkeit verhindert werden.

6. Der Einfluß der Temperatur ist außerordentlich groß. Die Versuche zeigen etwa eine Verdoppelung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um nur 5°, so daß ein Pulver, das bei 40° aufbewahrt wird, 16mal so oft geprüft werden sollte als eins, das bei 20° lagert, damit man den gleichen Grad der Sicherheit besitzt. Pulver, deren Herstellung unter den modernen Vorsichtsmaßregeln erfolgt, sind bei Temperaturen unter 15° praktisch unbegrenzt haltbar.

Im weiteren beschreiben Verff. den experimentellen Gang der Untersuchung. *Cl.*

Verfahren, Chlorat- oder Perchloratsprengstoffe reaktionsfähiger zu machen. (D. R. P. 183 355. Vom 27./10. 1905 ab.) *Castroper Sicherheitssprengstoff-A.-G.*, (Dortmund.) Den Sprengstoffen soll ca. 10% Kupferchlorür zugesetzt werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sprengöl. (D. R. P. 183 183 von 21./12. 1902 ab. *Robert Evers*, Förde.)

Das Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Nitroglycerin besteht darin, daß das Vermischen der Nitriersäure und des Glycerins mit Hilfe geeigneter Streudüsen erfolgt und zwar derart, daß die unter Druck stehende Nitriersäure das Glycerin ansaugt und zum Betriebe der die Vermischung bewirkenden Streudüse dient. *Cl.*

Verfahren zur Gelatinierung von Nitroglycerin. (D. R. P. Nr. 180 685 vom 23./5. 1902 ab. *C. E. Bichel*, Hamburg.)

Um gelatinöse Nitroglycerinsprengstoffe herzustellen, wurde bisher vorzugsweise das Verfahren

von *Nobel* benutzt, welches darin besteht, Colloidiumwolle in Nitroglycerin zu lösen und die erhaltene Gelatine als solche oder in Verbindung mit Zumischpulver für Sprengwerke zu verwenden. Nach dem vorliegenden Patente soll eine wasserfreie Glyceringelatine als Gelatinierungsmittel verwendet werden, ev. unter Zusatz von Colloidiumwolle oder den üblichen Zumischpulvern. *Cl.*

Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung. (Nr. 181 489 vom 22./10. 1905 ab. *The Eastern Dynamite Company*, Wilmington, V. St. A.)

Das Verfahren besteht darin, daß man dem Nitriergemisch oder dessen Bestandteilen Flußsäure, zweckmäßig in Form ihrer Alkalisalze zusetzt, zum Zweck, den Gehalt des Nitriergemisches an gallertartiger Kieselsäure zu binden, bzw. im Nitriergemisch gebunden zu halten und dadurch die Dauer des Emulsionszustandes zu verkürzen. *Cl.*

Verfahren zur Darstellung von Dinitroglycerin. (Nr. 181 385, vom 19./4. 1904 ab. *Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen*, G. m. b. H. Neubabelsberg.)

Glycerin soll bei etwa 18—20° mit der vier- bis siebenfachen Menge einer Mischsäure nitriert werden, welche in 100 Gewichtsteilen 8—12 Gewichtsteile Wasser, 60—70 Gewichtsteile Schwefelsäuremonohydrat und 15—32 Gewichtsteile Salpetersäuremonohydrat enthält. Aus der so erhaltenen Lösung soll das Dinitroglycerin in bekannter Weise abgeschieden werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Tetranitrodiglycerin. (Nr. 181 754 vom 22./2. 1906 ab.) *Dr. C. Claessen*, (Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Tetranitrodiglycerin für sich oder im Gemenge mit Nitroglycerin, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin unter gewöhnlichem Druck längere Zeit (etwa 5—6 Stunden) im Sieden erhält, derart, daß das gebildete Wasser abdestillieren kann, und das entstandene Diglycerin im Vakuum abdestilliert und dann letzteres in bekannter Weise für sich oder im Gemenge mit Glycerin nitriert. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan. (Nr. 184 229, vom 5./11. 1905 ab. *Dr. C. Claessen*, (Berlin.)

Das Verfahren besteht darin, daß man die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- oder dampfförmigen Produkte in der für die Isolierung beider unlöslicher Substanzen üblichen Weise auf Tetranitromethan verarbeitet. Dieser Körper eignet sich sehr zur Verwendung in der Sprengtechnik. So z. B. ergibt eine Mischung von 3 T. Tetranitromethan, 1 T. Schießbaumwolle und 1 T. Trinitroluol einen Sprengstoff, der an Explosivkraft der Sprenggelatine weit überlegen ist. Die Ausbauchung dieses Sprengstoffes im *Trauzl*schen Bleizylinder beträgt 537 gegen 520 ccm. *Cl.*

Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen. (Nr. 179 947. Kl. 12a. Vom 24./6. 1905 ab. *Dr. Leonhard Lederer* in Sulzbach [Oberpfalz].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen, dadurch gekennzeichnet, daß nitrierte Cellulosen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, bei einer unter 60° liegenden Temperatur in Wechselwirkung gebracht werden. —

Die Nitroacetylcellulosen brennen weit ruhiger ab als die verwendeten Salpetersäureester; durch Behandeln mit gewissen Mitteln können sie der Nitrogruppen teilweise oder ganz beraubt werden.

Oettinger.

Verfahren zur Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen. (D. R. P. 183 400. Vom 13./12. 1904 ab. Deutsche Sprengstoff-A.-G., Hamburg.)

Um Nitroglycerinsprengstoffe schwerer gefrierbar zu machen, soll denselben 5—20% Monochlordinitroglycerin zugesetzt werden. Es kann auch ein Gemisch von Monochlorhydrin und Glycerin nitriert werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von schwer gefrierbaren und ungefrierbaren Nitroglycerinsprengstoffen. (D. R. P. Nr. 179 789. Vom 18./11. 1904 ab. Dr. Claessen, Berlin.)

Den Nitroglycerinsprengstoffen sollen Nitroderivate der Glykole, z. B. Äthylenglykoldinitrat oder Dinitromethylglykol zugesetzt werden und zwar in den Grenzen zwischen 5—30%. *Cl.*

Verfahren zur Erhöhung der Plastizität von Nitroglycerinsprengstoffen mit 30—40% gelatinisiertem Nitroglycerin. (Nr. 182 030 vom 21./6. 1903 ab. Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg.)

Um den Nitroglycerinsprengstoffen die zur Patronierung und Anpassung an die Bohrlöcher gewünschte Plastizität zu verleihen, sollen der Sprenggelatine während ihrer Herstellung ganz oder teilweise in Wasser lösliche amorphe Kohlehydrate, wie Stärke, Gummiarten, Dextrin oder dgl. an Stelle der üblichen, wasserunlöslichen Kohlenstoffträger zugesetzt werden, so daß eine gleichzeitige Gelatinierung des Nitroglycerins, der Kollodiumwolle und der Kohlehydrate eintritt. *Cl.*

Verbesserungen an Explosivmischungen. (Englisches Patent Nr. 20 309 vom. 12/9. 1906. Gustav Reschke, Hamburg.)

Herstellung von Ammoniaksalpetersprengstoffen unter Zusatz von ätherischen Ölen, welche in fetten Ölen oder in hoch siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen gelöst sind.

Beispiele: 1. 90% Ammonsalpeter, 10% Theraidöl; 2. 92,8% Ammonsalpeter, 4,2% Fenchelöl, 3,0% Olivenöl; 3. 88,3% Ammonsalpeter, 2,2% Senföl, 4,0% Birkenätheröl, 1,5% Holzmehl, 4% Kupferoxalat; 4. 86,7% Ammonsalpeter, 2,8% Theraidöl, 4,5% Paraffin, 1,0% Dinitrobenzol, 5% Kupferoxalat. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Geschoß- und Minen-Torpedofüllungen. (Nr. 181 574 vom 12./4. 1906 ab. C. E. Bichel, Hamburg.)

Sprengstoffe, welche sich als Füllungen von Geschossen, Minen und Torpedos eignen sollen, müssen eine möglichst große Unempfindlichkeit aufweisen, damit sie nur dann zur Detonation kommen, wenn eine solche beabsichtigt ist. Ein Kör-

per, der an sich gegen Stoß und Schlag schon äußerst unempfindlich ist, ist das Trinitrotoluol, jedoch können Fälle eintreten, in denen es erwünscht ist, die Unempfindlichkeit dieses Körpers noch zu erhöhen. Bichel hat gefunden, daß dieser Zweck durch einen Zusatz von Naphthalin erreicht werden kann. Der Zusatz kann in der Weise erfolgen, daß man entweder die beiden Körper durch Schmelzen miteinander vereinigt oder sie in Lösung zusammenbringt und dann das Lösungsmittel wieder entfernt, oder aber, indem man sie mechanisch mischt und dann durch Druck eine Vereinigung bewirkt. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen Pulvers von bestimmtem Stickstoffgehalt. (D. R. P. Nr. 179 634. Vom 24./7. 1903 ab. International Smokeless Powder & Chemical Co., Philadelphia.)

Das Verfahren besteht darin, daß man verschiedene hoch nitrierte Zellulose von verschiedener Löslichkeit einzeln in dem jeweils für sie passenden Lösungsmittel löst, die Lösungen miteinander mischt und dann in Pulverform überführt. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Pulver. (Nr. 180 724 vom 2./12. 1904 ab. H. Schöneweg, Goffontaine, Rheinpr.)

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen Pulvers, das in der Rauchentwicklung den besten sonstigen rauchschwachen Pulvern gleichkommen soll, aber diesen gegenüber den Vorteil zeigt, daß die mit ihm bzw. seinen Verbrennungsprodukten in Berührung kommenden Metallteile, z. B. Patronenhülsen und Geschosse usw. nicht angegriffen werden sollen. Die Herstellung besteht im wesentlichen darin, daß Trinitrotoluol und Pikrinsäure in heißem Alkohol, Benzol oder sonstigen geeigneten Lösungsmitteln gelöst und dann mit Nitrocellulose gemischt und getrocknet werden. Die Pikrinsäure kann auch teilweise durch Trinitrokresol ersetzt werden. *Cl.*

Verfahren zur Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper. (Nr. 185 957 vom 17./7. 1906 ab. C. E. Bichel, Hamburg.)

Um die Dichte explosiver Nitroverbindungen, wie z. B. Trinitrotoluol oder Pikrinsäure, welche als Füllung von Granaten, Minen oder Torpedos dienen, möglichst zu erhöhen und so die Unterbringung größerer Mengen Sprengstoff zu ermöglichen, sollen die geschmolzenen Körper während des Erstarrens der Einwirkung von Druckluft ausgesetzt werden. *Cl.*

Desgleichen. (Nr. 185 958 vom 9./8. 1906 ab. Zusatz zum Patent 185 957. Siehe vorst. Ref.) Das Verfahren des Hauptpatentes 185 957 wird dahin weiter ausgebildet, daß die geschmolzenen Nitrokörper während der Einwirkung von Druckluft oder Preßgas schnell abgekühlt werden. Es ist ferner ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens beschrieben. *Cl.*

Verfahren, Sprengladungen eine größere Haltbarkeit gegen Bruch und Auseinanderfallen zu verleihen. (Nr. 181 471 vom 3./11. 1905 ab. C. E. Bichel, Hamburg.)

Das Verfahren besteht darin, daß man die Sprengladungen mit einem eng anliegenden trikotartigen Gewebe überzieht, welches zum Schutze gegen Feuchtigkeitsaufnahme noch mit einem Überzuge von Lack oder Firnis versehen wird. *Cl.*

Verfahren, um die schädlichen Gase, welche bei der Zersetzung von Sprengstoffen entstehen, in den Gruben zu verhindern. (Nr. 364 999. Vom 6./4. 1906 ab. Herbert Walker, Johannesburg, Transvaal.)

Um die gesundheitsschädlichen und giftigen Gase, welche bei der Sprengung mittels Dynamit oder anderen Sprengstoffen in Bergwerken entstehen, zu beseitigen, soll in das Bohrloch eine Mischung von Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat und Salmiak, welche in Patronenform gebracht sind, mit eingeführt und dieselbe gleichzeitig mit dem Sprengstoff zur Entzündung gebracht werden. *Cl.*

Verfahren zur Regenerierung von Abfallsäuren durch Elektrolyse. (Nr. 180 587, Zusatz zu Patent 180 052 vom 3./1. 1906 ab. Salpetersäure-Industriegesellsch. G. m. b. H., Gelsenkirchen.)

Das Verfahren besteht darin, daß als Anodenflüssigkeit sogen., bei der Sprengstofffabrikation und sonstigen Nitrierungen resultierenden Abfallsäure, als Kathodenflüssigkeit verdünnte Salpetersäure verwendet wird. *Cl.*

Zündröhre. (Nr. 182 031 vom 15./12. 1904 ab. Louis Lheure, Paris.)

Die Zündröhre ist gekennzeichnet durch eine Füllung von Trinitrotoluol oder Trinitrobenzol. *Cl.*

Sprengkapsel. (D. R. P. 182 985 vom 19./10. 1905 ab. Sprengstofffabriken Hoppecke, A.-G., Hamburg.)

Die Sprengkapseln bestehen aus einer Metallhülse mit einem Boden aus gelatinierter Nitrocellulose. Die Hülse kann entweder mit Knallsatz allein oder mit Pikrinsäure, Trinitrotoluol oder dgl. gefüllt werden. Im letzteren Falle wird ein kleines Quantum Knallsatz auf die Füllmasse aufgepreßt. Oben auf den Knallsatz soll ev. noch eine innere Kapsel, welche zentral durchlocht ist, aufgesetzt werden, dieselbe kann auch bei Kapseln, welche allein mit Knallsatz gefüllt sind, aufgesetzt werden. *Cl.*

Verbindung für Sprengpatronenhülsen. (D. R. P. 179 622. Vom 10./12. 1905. ab. L. Cahuc, Neumarkt.)

Die Verbindung ist derartig eingerichtet, daß einerseits ein unbeabsichtigtes Lösen der miteinander verbundenen Teile, andererseits der Zutritt von Feuchtigkeit in das Innere der Sprengpatrone verhindert wird. Zu diesem Zwecke werden die Enden der miteinander zu verbindenden Sprengstoff aufnehmenden Hülsenstücke in einer Zwinge oder Hülse angeordnet und derart über einen doppelkegeligen Rohrkörper geschoben, daß eine abdichtende, ein gegenseitiges Lösen der Teile verhindernde Verbindung geschaffen wird. *Cl.*

Verschuß für Sprengpatronen. (D. R. P. 183 441. Vom 14./11. 1905 ab. Louis Cahuc, Neumarkt.)

Bei den bisher bekannten Sprengpatronen wird der Inhalt der Patrone vor Feuchtigkeit durch Aufsetzen oder Einbringen haubenartiger Verschlüsse in das eine oder beide Enden der Patronenhülse geschützt. Hierbei wird der Verschuß entweder mit der Patronenhülse fest verkittet, oder mit einem paraffinierten oder gefirnigten Papierstreifen verklebt, um die einander berührenden Ränder abzudichten. Um diese umständliche und zeitraubende Art des Verschlusses zu vermeiden, wird

nach der vorliegenden Erfindung in die zu verschließende Hülse ein kegelförmiger Verschlusskörper eingepresst und gleichzeitig über denselben eine der Außenwandung der Hülse sich anpassende Kappe oder ein Ring geschoben, derart, daß beide Teile ohne Anwendung irgend eines Bindemittels abdichtend wirken und sich gegenseitig gegen unbeabsichtigtes Lösen dichten. *Cl.*

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

A. Binz und G. Schroeter. Notizen zur Theorie des Färbens. (Z. f. Farbenindustrie 1906, 421.)

Im November 1902 hatten Verff. in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft Versuchsergebnisse veröffentlicht, welche zeigten, daß o- und p-Amidoazokörper auch in stark sauren Lösungen ihre volle Affinität zur tierischen Faser beibehalten, die m-Amidoazokörper dagegen nur geringe Affinität zur Faser haben. Diese Angaben wurden ein Jahr später von H. Rupe und A. Porei-Koschitz (Z. f. Farbenindustrie 2, 449 (1903)) bestätigt. Da metachinoide Verbindungen bisher nicht bekannt sind, hatten Verff. aus diesem Befunde die Möglichkeit des Einflusses chinoider Struktur oder Desmotropie gefolgert, während man bisher nur die rein physikalische Eigenschaft der Farbe mit dem Chinonproblem in Zusammenhang gebracht hat. Daß neben oder an Stelle dieser chinoiden Desmotropie Salzbildung als Ursache der Affinität zwischen tierischer Faser und Farbstoff wirksam sei, haben Verff. zuerst mit Sicherheit nachgewiesen von Azobenzolsulfosäuren, Azobenzolcarbonsäuren u. a. m. Rich. Meyer und J. H. Maier fanden etwa ein Jahr später bei ähnlichen Versuchen, daß die p-Azobenzolsulfosäure im Vergleich mit Spritzgelb, Echtgelb, Helianthin in saurer Lösung ziemlich schwach färbt. Verff. haben dagegen festgestellt, daß die p-Azobenzolsulfosäure und die m-m₁-Azobenzolsulfosäure, bei Anwendung von 3% Farbstoff und 4% Schwefelsäure vom Wollgewicht, durch Wolle dem Bade rasch und fast vollkommen entzogen wird und satte goldgelbe Töne liefert. Die färbende Kraft entspricht ungefähr der der Indigodisulfosäure. Werden die betreffenden Ausfärbungen auf dem Wasserbade mit Wasser behandelt, so wird wohl bei dreimaligem Wasserwechsel innerhalb einer halben Stunde Farbstoff heruntergezogen, aber es tritt ein Punkt ein, wo die Färbung beständig bleibt, und kein Farbstoff mehr an Wasser abgegeben wird. 1/10-n. Glaubersalzlösung in gleicher Weise angewandt, entzieht dagegen der Wolle beide Farbstoffe vollständig. Die gefärbte Faser hat sich also salzähnlich mit dem Glaubersalz umgesetzt, es ist wasserlösliches farbstoffsaures Natrium entstanden, und Schwefelsäure ist an Stelle der Farbstoffsäure an die Wolle getreten. Der Färbeprozess kann also auf Salzbildung allein beruhen. Echte Färbungen liefern aber Azobenzoldisulfosäure und Indigodisulfosäure nicht. Das verschiedene färbende Verhalten chinoider und nichtchinoider Verbindungen weist darauf hin, daß beim Färben, vielleicht gerade zur Erzielung echter Färbungen, noch andere, wohl

durch die Konstitution bedingte Verhältnisse mit eine Rolle spielen. *Max Lummerzheim.*

W. Suida. Über die Vorgänge beim Färben animalischer Fasern. (Z. f. Farben-Ind. 1907, 41.)

Verf. berichtet zusammenfassend über seine zahlreichen, dieses Gebiet betreffenden Versuche und Arbeiten. Da über die einzelnen Arbeiten W. Suida in dieser Zeitschrift bereits referiert wurde, sei hier nur auf diese übersichtliche Veröffentlichung hingewiesen. *L.*

H. Pomeranz. Zur Kenntnis des p-Nitranilinrots.

(Mitteilungen aus der Druckerei der Aktiengesellschaft Zawiercie. Zeitschr. f. Farbenindustrie 5, 184 [1906].)

Durch die Veröffentlichung von C. Schwalbe und W. Hiemenz über p-Nitranilinrot sieht sich Verf. veranlaßt, die Resultate seiner Untersuchungen über Naphtolpräparation des Gewebes bekannt zu geben. Während C. Schwalbe und W. Hiemenz die günstigsten Bedingungen für den Blautich des Rots festzustellen beabsichtigten, war der Zweck der Untersuchungen des Verf., eine Grundierung zu finden, die eine kurze Dampfpassage vertragen konnte¹⁾.

Die Schlüsse und Gesichtspunkte, zu denen Verf. gelangt ist, faßt er kurz folgendermaßen zusammen.

1. Um eine reine lebhaft Färbung zu erzielen, müssen die Komponenten und namentlich das β -Naphtol im Momente der Kupplung gelöst sein. Nur dann, wenn der rote unlösliche Farbstoff aus vollständigen Lösungen auf der Faser entsteht, besitzt er die richtige Lebhaftigkeit und Reinheit. Die Gegenwart von ungelöstem Naphtol gilbt, trübt und schmutzt die Färbung.

2. Um eine kalte Lösung von 20–25 g β -Naphtol im Liter zu erhalten, muß man mehr Lauge anwenden, als theoretisch nötig ist. Schwalbe und Hiemenz verwenden einen Überschuß von 23,7% (7 g NaOH anstatt 5,5 g). Dieser Überschuß ist nötig, da das Natriumnaphtholat in viel Wasser dissoziiert²⁾.

Setzt man zu einer verd. Lösung von β -Naphtol in Lauge konz. Natronlauge hinzu, so erstarrt die Lösung zu einem festen Kristallbrei. Freie Lauge salzt also Naphtolnatrium aus seiner Lösung aus. Dieser Versuch berechtigt zu der Annahme, daß, wenn beim Trocknen der präparierten Ware die Konzentration der Naphtollösung zu weit getrieben wird, eine Ausscheidung des Naphtolnatriums und dadurch eine Schädigung der Färbung eintreten kann. Das Trocknen der grundierten Ware in der Hotflue geht ja bekanntlich nur bis zu einem gewissen Grade (feuchte Ware liefert waschunechte Färbungen).

¹⁾ Die allgemeine Behauptung, beim Dämpfen der präparierten Ware verflüchtige sich β -Naphtol, scheint Verf. durchaus unbegründet zu sein; β -Naphtol ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig (Fehlings Handwörterbuch: Naphtol) und Naphtolnatrium als solches ist überhaupt nicht flüchtig. Die Versuche der Augsburger Chemiker (Zeitschrift für Farbenindustrie 1902, 601 f.) beweisen nur die Verschiebbarkeit des Naphtols.

²⁾ Über die Löslichkeit von $C_{10}H_7ONa$ in Wasser fehlen leider in der Literatur nähere Angaben.

Hierin ist die Erklärung zu suchen, warum ein zu großer Überschuß von Alkali, und ebenso Gegenwart von Glaubersalz der Präparation schädlich sind; andererseits gestattet ein Zusatz von Glycerin vermöge seiner Hygroskopizität, die Ware auf Zylindern zu trocknen, wie es auch zuweilen in großen Fabriken geschieht.

3. β -Naphtol ist in Seife löslich. 50 g Fettsäure mit Natronlauge neutralisiert und zu 1 l verdünnt, lösen bei 70–80° 25 g β -Naphtol. Olivenöl-, Kokosfett-, Rizinus-, Raps- und Leinölseife lösen Naphtol; darunter scheint Leinölseife am besten zu lösen, obwohl das mittels dieser Lösung erhaltene Rot nicht so schön ausfiel, wie zu erwarten war. Diese warmen Lösungen trüben sich beim Erkalten (mit Ausnahme der Rizinusölseife) und scheiden einen Teil des gelösten Naphtols (etwa $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{5}$) kristallinisch aus. Eine Lösung von β -Naphtol in neutraler Seife liefert ein schönes Rot. In Wirklichkeit ist, um sämtliches Naphtol in Lösung zu bringen (mehr als 50 g Fettsäure schaden der Nuance), der Seifenlösung noch so viel kaustische Lauge hinzuzugeben, bis alles Naphtol in der Kälte gelöst bleibt. Rizinusölseife verträgt die Gegenwart von freiem Alkali am besten.

Demnach würde die allgemeine übliche Formel: Naphtol wird in Lauge gelöst und mit Öl versetzt, in folgender Weise umzuändern sein: Naphtol wird in Seife gelöst und mit der nötiger Menge Lauge versetzt. Beide Formeln würden sich decken, wenn das Ölpräparat eine nicht ganz neutralisierte Fettsäure oder eine Ammoniakseife darstellt (NH_3 wird dann durch NaOH verdrängt). Die mittels Seife und einem Minimum von Alkali hergestellte Präparation ergibt die besten Resultate und leidet am wenigsten beim Dämpfen. Die Wirkung der Seife bei der Eisrotbildung dürfte also auf ihr Vermögen, Naphtol zu lösen zurückgeführt werden. *L.*

E. Böttiger und G. Petzold. Zur Kenntnis des technischen Oxydationsschwarz. (Färber-Ztg. [Lehne] 1907, 8.)

In früheren Berichten (Färber-Ztg. 1905, 227) hatten Verf. ausgesprochen, daß das technische Anilinoxydationsschwarz nichts weiter sei als ein mit Farbe oder Einbadschwarz übersetztes Oxydationsschwarz. Später (Färber-Ztg. 1906, 17) präzisierten Verf. diese Anschauung dahin, daß sie sagten, dieses Schwarz entstehe aus Emeraldin nur bei Gegenwart von Anilinsalz, Säure und Bichromat. Bei der Einwirkung von Bichromat auf das grüne Emeraldin findet nicht nur ein mechanisches Überfärben statt, sondern es kommt dabei auch eine chemische Reaktion in Frage. Das auf der Faser sitzende grüne Emeraldin zeigt deutlich eine gewisse chemische Verwandtschaft zu den Bildnern des Färbeschwarz. Die Bildung des reinen Oxydationsschwarz ist nicht, wie früher angenommen wurde, eine einfache Oxydation, sondern es spielen dabei auch kompliziertere Kondensationsvorgänge eine Rolle. Den Beweis für diese Anschauung erbrachten Verf. durch folgende Versuche. In einem von zwei völlig gleich zusammengesetzten Färbeschwarzbädern, 4% Anilinsalz, 5% Bichromat und 5% Salzsäure enthaltend, wurden ein rohweißer Baumwollstrang mit einem grün-

grünoxydierten und dann ausgewaschenen Strang, und in dem anderen Bade zwei rohweiße Baumwollstränge zusammen in gleicher Weise behandelt. Der mit dem grünoxydierten Strang zusammen behandelte rohweiße Strang war etwa nur $\frac{1}{4}$ so stark angefärbt, als die beiden rohweißen Stränge im anderen Bade. Bei Einwirkung von Chromsäure auf reines Emeraldin (ausgewaschene grüne Färbung) entsteht, wie Verff. zeigen, das Chromat der Emeraldinbase. Den durch Entwickeln ausgewaschener grüner Färbungen mit Bichromat erhaltenen schwarzvioletten Färbungen kann man durch Behandeln mit schwachen Alkalilaugen, Soda oder Seife sämtliche Chromsäure entziehen. Die Färbung nimmt die blaue Nuance der Emeraldinbase an. Die Asche ist frei von Chrom. Es ist also nur Chromat der Emeraldinbase entstanden, in das Schwarzmolekül selbst aber ist kein Chrom eingetreten, sonst müßte auch nach dem Seifen noch Chrom in der Färbung nachweisbar sein. Das technische (vor dem Entwickeln mit Bichromat nicht ausgewaschene) Oxydationsschwarz dagegen gibt wohl nach dem Entwickeln und Spülen an schwache Alkali-, Soda- und Seifenbäder auch Chromsäure ab, ein Teil des Chroms aber bleibt als Chromoxyd mit dem Schwarz molekül verbunden in der Faser und kann dem Schwarz erst mit Hilfe von Säuren, wie Schwefel-, schweflige, Essig-, Wein- oder Milch-Säure entzogen werden. Die Seifenbäder der Praxis enthalten daher stets eine gewisse Menge Chromsäure. Erst wenn durch diese Seifenbäder die Chromsäure abgespalten wird, geht das bräunlichbronzige Schwarz in das schöne blumige Blauschwarz der freien Emeraldinbase über. Die ungespülte grüne Baumwolle enthält neben Emeraldin stets unverändertes Anilinsalz. Dieses letztere wird durch einen Teil der Chromsäure zu Emeraldin oxydiert, und Chromoxyd tritt mit in das Schwarzmolekül selbst ein, gleichzeitig findet Chromatbildung statt. Bei Nachprüfung des Scheurer'schen Verfahrens, nach welchem anilinschwarze Baumwollgewebe technisch unvergrünlich gemacht werden, indem man sie mit einer Lösung von 10 g Anilinsalz, 10 g Kupferchlorid und 5 g Natriumchlorat im Liter klotzt, trocknet und hierauf zwei Minuten dämpft (Bll. Soc. de Mulhouse 1900, 134), stellten Verff. die Tatsache fest, daß auch andere Metalloxyde in das Anilinschwarz molekül eintreten können. Ja, auf den Eintritt von Kupfer in das Schwarzmolekül ist zum Teil die Wirkung dieses Verfahrens (Verbesserung der Unvergrünlichkeit bei unverminderter Schönheit des Schwarz) zurückzuführen. Aber auch die Schicht neugebildeten Emeraldins, die sich fest mit dem fertigen Schwarz verbindet, trägt wesentlich zur Verbesserung bei. Da auf unchromiertem Schwarz die Scheurer'sche Nachbehandlung bei weitem nicht den Effekt ergibt wie auf chromiertem Schwarz, muß auch hierbei das Chrom eine wichtige Rolle spielen. Auch Zn, Mn, Ca, Fe und Al kann man in das Anilinschwarz molekül einführen, aber nur die Anwendung von Cu und Al in Form ihrer chloresäuren Salze bietet praktische Vorteile. Als Endresultate ihrer Untersuchungen fassen Verff. folgendes zusammen: Das fertige, d. h. geseifte, technische Oxydationsschwarz enthält Chrom als Chromoxyd, zeigt schwachen Basen-

charakter und vermag Metalloxyde wie Kupfer, Aluminium-, Eisen-, Zink- und Calciumoxyd aufzunehmen. Seine Bildung vollzieht sich in drei Phasen: a) Oxydation des Anilins zu Emeraldin; b) Kondensation von Emeraldin, Anilinsalz- und Mineralsäure, sowie gleichzeitige Oxydation zu dem eigentlichen Oxydationsschwarz; Überlagerung von Anilinfärbeschwarz (Einbadschwarz) über das reine Oxydationsschwarz. L.

Francis J. G. Beltzer. Studien über das Färben der Seide und künstlicher Textilfasern. I. Färben der künstlichen Textilfasern mit Anilinschwarz. (Moniteur scientifique 1907, 88—101.)

Die künstlichen Textilfasern sind mit den mercerisierten Fasern zu vergleichen, beide Gruppen von Fasern zeichnen sich durch rasche Aufnahme von wässrigen Lösungen aus, mit Ausnahme der Acetatseiden. Färbt man ein Einbad-Anilinschwarz auf mercerisierte Faser, so muß die Anilinmenge von 7% auf etwa 4% vermindert werden, will man nicht stark bronzierende Schwarzfarben erhalten. Verwendet man Fasern, die ohne Spannung mercerisiert sind, so ist selbst dieser Prozentsatz von 4% noch zu hoch, man erhält mit 3% Anilin schon Bronzeschwarz. Bei der Viscoseseide beobachtet man ähnliches. Die Schwarzfarben sind nicht zu gebrauchen, da der Glanz der Faser verschwunden ist und die Farben sehr zum Vergrünen neigen. Dagegen lassen sich schöne Oxydationsschwarznuancen auf künstlicher Seide erzielen bei geringem Verbrauch an Anilin und einer wesentlich kürzeren Dauer der Oxydation, die bei 30—35° vor sich geht, während für Baumwolle 40—45° nötig sind. Das Schwarz hat prächtigen Glanz; die Festigkeit ist nicht vermindert. Die zu färbenden Garne von künstlicher Seide werden am besten im Korb einer Schleuder mit Anilinschwarzlösung durchtränkt, dann geschleudert, um Verfilzung zu vermeiden. x.

II. Das Färben der Kunstseiden mit künstlichen Farbstoffen.

Chardonnetseide oder Nitrocelluloseseiden im allgemeinen verhalten sich, da sie noch Stickstoff bzw. Nitrogruppen enthalten, wie Wolle und Seide den Farbstoffen gegenüber. Sie bedürfen keiner Beize. Kupferoxydammoniakseiden dagegen verhalten sich wie Cellulosefasern, müssen also für Aufnahme basischer Farben vorher gebeizt werden. Viscoseseide nimmt dagegen auch basische Farben auf. Die substantiven Farben werden von Viscoseseide derartig gierig aufgesogen, daß es schwierig ist, gleichmäßige Nuancen zu erzielen. Da hydratisierte Cellulosen, wie Viscose usw. sich in ihrem Verhalten den Schleimcellulosen nähern und in wässrigen Lösungen leicht die Form verlieren, ist eine Deshydratation, wie sie durch Acetylierung und durch Alkohol erreicht werden kann, vorteilhaft. Es wächst unter diesen Umständen die Festigkeit im feuchten Zustande. x.

W. S. Williams. Antimonverbindungen als Fixiermittel für Tanningerbsäure. (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. Nach Appr.-Ztg.)

Verf. untersuchte eine Reihe von Antimonverbindungen, welche als Ersatz für Brechweinstein dienen zum Beizen der Baumwolle für das Färben mit basischen Farbstoffen. Die einzelnen Antimon-

bäder wurden so hergestellt, daß sie die gleiche Menge Antimon enthielten. Diese Bäder wurden allmählich vollständig ausgezogen durch nach und nach erfolgtes Einführen von mit Tannin gebeizten

Stoffproben. Nach dem Spülen wurden die einzelnen Baumwollstoffproben mit einem Überschuß von Methylenblau ausgefärbt. Folgende Tabellen geben die erzielten Resultate wieder:

Verbindung	Formel bzw. Zusammensetzung.	Gehalt an Antimonoxyd	
		theoretisch	praktisch
Antimondoppelfluorid (75prozentiges Antimonsalz)	$\text{NaF} \cdot x\text{SbF}_3$	75,0	73,0
Brechweinstein	$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	43,4	42,75
Antimonnatriumtartrat	$\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	45,6	44,4
Froelichs Patentantimonsalz	$\text{SbF}_3\text{Na}_5(\text{SbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	41,0	37,1
Antimonlactat	saures Natriumsalz der Antimonylmilchsäure	—	13,0
Flüssiges Antimonlactat	do.	—	12,5
Antimonin	$[(\text{SbO})(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)]_2\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	26,5	13,0
Antimonkaliumoxalat	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	23,7	28,6
Antimontrichlorid	SbCl_3	63,6	—
Antimontrifluorid	SbF_3	80,3	—
De Haens Antimonsalz	$\text{SbF}_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	47,0	—
Antimondoppelfluorid (66prozentiges Antimonsalz)	$\text{SbF}_3 \cdot \text{NaF}$	66,0	64,8

Verbindung	Verbrauchte Gewichtseinheiten für ein und dieselbe Menge von Antimontrioxyd	Relative Kosten pro Einheit von Antimontrioxyd	Erste Stoffprobe	Zweite Stoffprobe	Dritte Stoffprobe	Vierte Stoffprobe
75prozentiges Antimondoppelfluorid	100	1	Voller Ton	Fast voller Ton	Halber Ton	Spur
Brechweinstein	175	2,9	"	$\frac{7}{8}$ Ton	"	"
Antimonnatriumtartrat	175	—	"	$\frac{7}{8}$ "	"	"
Froelichs Patentantimonsalz	200	2,1	Voller Ton etwas dunkler wie oben	Voller Ton	Spur	Nichts
Festes Antimonlactat	575	5,7	"	"	"	"
Flüssiges Antimonlactat	575	5,4	"	"	"	"
Antimonin	575	5,7	"	"	"	"
Antimonkaliumoxalat	325	—	Voller Ton	Fast voller Ton	Halber Ton	Spur

Aus Tabelle 2 ersieht man, daß der Ruf der Antimonlactate, ihren Antimongehalt rasch und gänzlich abzugeben, gerechtfertigt ist. Neben die milchsäuren Salze kommt das Antimonin zu stehen, dann das Doppelsalz von Antimonfluorid und Antimonoxalat. In der Praxis (bei kontinuierlichen Bädern) wiegt jedoch der Vorteil der Lactate ihre größere Kostspieligkeit nicht auf. Durch Versuche im Großen ist vom Verf. auch festgestellt worden, daß die im Maße des Durchganges der Ware durch die Antimonflotte durch die Aufnahme des Antimonoxydes sich anhäufende Säure nicht diejenige schädigende Wirkung besitzt, die in der Praxis gewöhnlich angenommen wurde. L.

R. Bondori. Die zurzeit gebräuchlichen Ätzverfahren auf Baumwolle, Wolle, Halbwolle, Seide und Halbseide. (Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 483—486. 15./10. 1906.)

Verf. gibt eine interessante Übersicht über die Ätzmethoden, die besonders durch die neueren Erfindungen auf dem Gebiete der Hydrosulfit- und Sulfoxylatverbindungen eine wesentliche Erweiterung erfahren haben. Bezüglich näherer Einzelheiten muß jedoch auf das Original verwiesen werden.

Gottlieb Stein. Über Buntätzen von gefärbten Halbwollstoffen. (Färber-Ztg. [Lehne] 1907, 65.)

Die Frage des Weißätzens von gefärbter Baumwolle, Wolle, Halbwolle, Seide und Halbseide mittels der festen Hydrosulfite darf heute auch für schwer-ätzbare Farbstoffe, wie Eisbordeaux, als gelöst betrachtet werden. Auf Wolle und Baumwolle lassen sich bei Wahl geeigneter Farbstoffe auch leicht Bunteffekte erzielen. Größere Schwierigkeit bietet das Buntätzen gefärbter Halbwolle. Mittels Hydrosulfitätzen, welche basischen Farbstoff und Tannin enthielten, konnte Verf. nur trübe Ätzeffekte erzielen. Auch das Bedrucken von mit Tannin behandeltem, gefärbtem Halbwollstoff mit tanninfreier Ätzfarbe ergab kein gutes Resultat. Ein vorheriges Chloren der Halbwolle ist nicht ratsam, weil dann die Halbwollfarbstoffe leicht ungleichmäßig „schipperig“ aufziehen. Ein nachträgliches Chloren, wie z. B. bei sauren Farbstoffen auf Wollgeweben möglich ist, verbietet die geringe Chlorbeständigkeit der meisten Halbwollfarbstoffe. Gute Resultate erzielte Verf. mit einer Hydrosulfitbuntätzfarbe, welche Zinkweiß, gelösten basischen Farbstoff und Eialbuminwasser enthält. Namentlich für wollige

Halbwollstücke empfiehlt Verf., die gefärbten feuchten Stücke zu bürsten und nach dem Trocknen schwach zu kalandern, damit die Ätzdrucke klar herauskommen. Verf. führt eine ganze Reihe von Halbwollfarbstoffen an, mit denen er gute Resultate erzielte. Gedämpft wurde (zwischen Dampfäulern eingerollt) $\frac{1}{2}$ Stunde im geschlossenen Dämpfkasten. L.

1. Luc. Baumann und G. Thesmar. Ätzung des α -Naphthylamingranats mittels Formaldehydhydrosulfit in Gegenwart von Eisen. (Pli cacheté Nr. 1530 vom 4./4. 1905. Bericht dazu von C. m i l l e F a v r e. Sitzg. v. 25./10. 1905)

2. Luc. Baumann, G. Thesmar und A. Hug. Über Ätzen auf α -Naphthylamingranat. (Pli cacheté Nr. 1543 v. 20./6. 1905. Bericht dazu von H e n r i S c h m i d. Sitzg. v. 27./12. 1905.)

3. Luc. Baumann und Joseph Frossard. Über Weiß- und Buntätzen mittels Natriumhydrosulfit. (Pli cacheté Nr. 1495 v. 23./9. 1904. Bericht dazu von H. S c h m i d. Sitzg. v. 27./12. 1905. [Veröffentl. ind. Ges. Mülh. **75**, 374—378. Nov. 1905 u. 421—432. Dez. 1905. Mülhausen i. E.]

Zu 1. Das α -Naphthylamingranat (α -Naphthylamindiazo- β -naphthol) gehört zu den schwerst ätzbaren Entwicklungsfarbstoffen, demgegenüber auch das Formaldehydhydrosulfit versagt. Es konnte bisher nur mittels des freien Hydrosulfits und Alkali auf der Faser reduziert werden. Doch stört bei dieser Arbeitsweise der Umstand, daß sich leicht kristallinische Niederschläge auf den Druckwalzen abscheiden. Verf. haben nun gefunden, daß ein vollkommenes Weiß sich erzielen läßt, wenn man als Reduktionsmittel nicht das Formaldehydhydrosulfit selbst, sondern in möglichst reiner Form den einen Bestandteil desselben, das sogen. Formaldehydsulfoxyolat, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, verwendet und der alkalischen Ätze ein Eisensalz oder ähnliche Metallverbindungen zufügt. Durch Zusatz von Glycerin wird das Eisen in Lösung erhalten. Außer aus der Verdickung besteht die Weißätze nach Vorschrift der Verf. aus 340 g Formaldehydsulfoxyolat, 210 g trocknen KOH und 130 g alkalischer Fe-Lösung. Es wird gedruckt, gedämpft, gewaschen, gesäuert und geseift. In gleicher Weise lassen sich das o-Chloranisidinorange, das Benzidinbraun und das Dianisidinschwarz ätzen, die gegen neutrales Formaldehydhydrosulfit beständig sind. Zu Buntätzen verwendet man Flavanthren (gelb), Melanthren (grau), Phenocyanin oder Indigo (Indanthren wird anscheinend zerstört), das alkohollösliche Cyanosin usw. Der Berichterstatter, C. F a v r e, bestätigt die Angaben der Verf. und empfiehlt die Verwendung von Schwefelfarbstoffen (Immedialgelb und Immedialreinblau) für Buntätzen.

Zu 2. Obwohl das unter 1. beschriebene Verfahren auf dichten Geweben gute Ergebnisse liefert, so ist doch, wenn es sich um dünne Gewebe und feine Muster handelt, die Verwendung der stark alkalischen Druckfarbe mit verschiedenen Übelständen behaftet, die die Verf. zu weiteren Verbesserungen ihrer Ätzmethode veranlaßten. Die Beobachtung, daß diejenigen Entwicklungsfarbstoffe, die Nitrogruppen enthalten (z. B. diejenigen aus p-Nitranilin oder p-Nitro- α -naphthylamin), sich

leicht mittels des gewöhnlichen Formaldehydhydrosulfit ätzen lassen, führte die Verf. auf den äußerst sinnreichen Gedanken, daß durch die Anwesenheit von Verbindungen, die eine NO_2 -Gruppe enthalten, die Ätzung erleichtert werden könne. Der Versuch bestätigte ihre Vermutung. In Gegenwart von NaNO_2 und einem Fe-Salz (FeCl_3) ließ sich das α -Naphthylamingranat auch in n e u t r a l e r Lösung mittels Formaldehydsulfoxyolat mit der größten Leichtigkeit ätzen. Zweckmäßig arbeitet man mit einem Zusatz von Na-Ricinat und -Citrat. Auch die anderen bekannten Entwicklungsböden lassen sich auf die gleiche Weise leicht weiß- und bunt ätzen. Im letzteren Falle entfernt man das Fe, das event. den Tanninlack trübt, bei der Fertigstellung des Druckes durch Oxalsäure. Der Berichterstatter, H. S c h m i d, weist hin auf die große Bedeutung des neuen Verfahrens besonders für schwer ätzbare Farbstoffe (wie Chrysoidinbraun) und für Buntätzen mittels der Tanninfarbstoffe.

Zu 3. Verf. haben gefunden, daß sich die Übelstände beim Ätzen von schwer reduzierbaren Farbstoffen, z. B. α -Naphthylamingranat, mittels stark alkalisch gehaltenen Natriumhydrosulfits vermeiden lassen, wenn man für eine möglichst feine Verteilung der in der Druckfarbe suspendierten Ätzmittel sorgt, außerdem ist es unerlässlich, ganz f r i s c h e s, möglichst r e i n e s Natriumhydrosulfit zu verwenden. Das Dämpfen (mit feuchtem Dampf) erfordert nur kurze Zeit (etwa vier Minuten). Das Verfahren ist auch bei der Erzeugung von Buntätzen anwendbar, doch sind dazu, wie schon unter 1. erwähnt, nur die gegen Reduktionsmittel beständigen Farbstoffe zu gebrauchen. Auffallend ist dabei, daß diese Farbstoffe, wie das alkohollösliche Cyanosin, das Phenocyanin und das Violet moderne DH, ohne Beizen vollkommen waschecht befestigt werden, was Verf. auf einen der V e r k ü p f u n g analogen Vorgang zurückführen. Sie empfehlen, bei der Entwicklung des α -Naphthylamingranats die Diazoverbindung nicht allzulange einwirken zu lassen.

Der Berichterstatter, H. S c h m i d, ist der Meinung, daß die Bedeutung des neuen Verfahrens, obwohl es ausgezeichnete Ergebnisse liefert, dennoch eine beschränkte ist, weil die Herstellung des festen Natriumhydrosulfits für die meisten Zeugdruckereien nicht durchführbar sei. B u c h e r e r.

Henri Schmid. Über ein neues Oxydationsbraun aus p-Phenylendiamin und seine Verwendung für den Ätzartikel. (Veröff. ind. Ges. Mülh. **75**, 404—409. Sitzg. vom 29./11. 1905. Dez. 1905. Mülhausen i. E.)

Wenn man im Anilinschwarzverfahren das Anilin durch p-Phenylendiamin ersetzt, so tritt einerseits eine vorzeitige Farbstoffbildung und andererseits eine Schwächung der Faser ein. Diesen Übelstand hat H. S c h m i d dadurch vermieden, daß er den HCl-Zusatz wesentlich beschränkt. Auf diese Weise gelang es ihm, ein sehr schönes seifenechtes Braun („Paraminbraun“) zu erzielen, das in den verschiedensten Richtungen anwendbar ist, da es sich sowohl färben als auch drucken, leicht weiß- und buntätzen, mit Albuminfarben vereinigen und auch, infolge seiner Widerstandsfähigkeit, mit anderen Dampfarten gleichzeitig entwickeln läßt. Das Färbbad wird in folgender Weise bereitet: je

16—20 g p-Phenylendiaminbase, Chlorammonium und Natriumchlorat, 1—1,5 g Rongalit C werden in 1 l Wasser gelöst, dann filtriert und vor dem Gebrauch mit 0,015 g Ammoniumvanadat versetzt. Ähnlich zusammengesetzt ist die Druckfarbe. Auch aus m-Diaminen lassen sich auf analogem Wege Entwicklungsfarbstoffe bereiten, jedoch besitzen die Färbungen nicht das gleiche technische Interesse.

Bucherer.

K. Luck. Über ein neues reduzierendes Ätzverfahren auf Färbungen von Thioindigorot und Indigoblau. (Lehnes Färberzeitung 1907, 33.)

Bei vielen, namentlich echten Farbstoffen führen die für Azofarbstoffe und einige Farbstoffe der Triphenylmethangruppe anwendbaren Reduktionsätzen im Druck zu keinem Resultat, da die entstandenen Leukoverbindungen durch den Luft-sauerstoff wieder zu den ursprünglichen Farbstoffen zurückgebildet werden. Oxydationsätzen führen die Baumwolle leicht in Oxycellulose über, die bei nachfolgender Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten (Hauswäsche) eine merkliche Schwächung der geätzten Stellen verursacht. Nach dem von der Firma Kalle & Co. zum Patente angemeldeten neuen Ätzverfahren gelingt es, auf Indigoblau und auch auf dem äußerst beständigen Thioindigorot mittels Reduktionsätze rein weiße und auch bunte Ätzeffekte zu erzielen. Nach diesem Verfahren wird der wie üblich gefärbte Stoff mit stark alkalischer, Hydrosulfit haltiger Gummiverdickung bedruckt, welche bei 5—10 Minuten langem Dämpfen den Farbstoff vollständig zu seiner Leukoverbindung reduziert. Nach dem Dämpfen passiert man kurz durch kalte, verdünnte Säure, z. B. 1—2 cem Salzsäure auf 1 l, um den Überschuß des Hydrosulfites und die Verdickung zu entfernen und dann etwa 1—1½ Minuten lang durch kochendes Wasser, dem 5—10 cem Natronlauge 40° Bé. auf 1 l zugesetzt sind. Hierauf wird kalt gewaschen, abgequetscht und getrocknet. Durch diese alkalische Flüssigkeit wird die Leukoverbindung aus dem Stoff herausgespült, so daß die geätzten Stellen rein weiß bleiben.

L.

P. Maguire. Ökonomie in der Indigofärberei. Vortrag, gehalten in Manchester 14./12. 1906. (Journ. Soc. Dyers & Color. 1907, 36.)

Verf. bespricht die vielerlei Gelegenheiten zu Verlusten an Indigo, denen der Färber begegnen muß, wenn er die Küpenfärberei rationell betreiben will. Eine vergleichende Zusammenstellung der Verluste in den verschiedenen Arten von Küpen (einige dieser Zahlen erscheinen uns viel zu hoch):

Eisenvitriolküpe	20%
Zinkkalkküpe	10%
Hydrosulfitküpe	1—2%
Bisulfitzinkkalkküpe	30%

zeigt, daß die Hydrosulfitküpe weitaus die vorteilhafteste ist, obwohl ihrer allgemeinen Anwendung noch einige Schwierigkeiten im Wege stehen. Die Verluste sind einmal rein chemischer Natur, insofern sie mit der Reduktion selbst und mit der nachfolgenden Oxydation zusammenhängen. Die Reduktion soll nicht zu rasch und unter möglichster Vermeidung eines Überschusses der Reagenzien ausgeführt werden; die letzteren sollen in der richtigen Reihenfolge der Stammküpe zugesetzt werden, und es soll darauf geachtet werden, daß das

Wasser für Stamm- sowohl, als auch für die Färbeküpe möglichst rein, am besten Kondenswasser sei. Bei der Oxydation des Indigweiß an der Luft bildet sich, wie sicher nachgewiesen ist, Wasserstoffsuperoxyd, das, wenn es nicht zeitig entfernt wird, zur Zerstörung des Indigo auf der Faser führen kann. Mechanisch kann auch viel Indigo verloren gehen, wenn das Auswaschen der gefärbten Ware nicht rationell betrieben wird. Verf. rät, sich im allgemeinen möglichst genau an die von den verschiedenen Farbenfabriken ausgearbeiteten Verfahren und Vorschriften zu halten und darauf zu achten, daß der Betrieb recht reinlich und regelmäßig geführt werde. Die immer noch meist allein angewandten Proben, bei denen lediglich das Äußere, der Geruch und das Sichanföhlen der Küpe und der Ware geprüft werden, genügen lange nicht zur rationalen Führung einer Küpe, sondern es müssen genaue und regelmäßige analytische Prüfungen der Ingredienzien und der Küpen in ihren verschiedenen Stadien gemacht werden. Diese sind an sich einfach und werden die beste Gewähr für gutes Arbeiten bieten.

Krais.

Th. Lawer. Versuche mit Katigenverstärker B. (Monatsschrift für Textilindustrie 22, 20.)

Eine große Anzahl der Schwefelfarbstoffe zeigt bei ihren sonst ausgezeichneten Eigenschaften den Nachteil, leicht unegale Färbungen zu geben und mehr oder minder stark zu bronzieren, dadurch aber abzurufen. Dies hängt meist damit zusammen, daß sich diese Farbstoffe nur in reduzierter Form auf der Faser fixieren lassen. Wenn sich die Leukoverbindung zu rasch an der Luft oxydiert, bevor die übermäßige Färbeflotte entfernt werden konnte, entstehen unegale Färbungen. Man konnte diesen Mißstand bisher nur mit großer Vorsicht vermeiden. Zur Abstellung derselben geben die Farbenfabriken Elberfeld neuerdings dem Färber ein Mittel an die Hand. Dem in üblicher Weise hergestellten Färbbad setzt man das unter der Bezeichnung Katigenverstärker B in den Handel gebrachte Pulver hinzu. Man löst, wie üblich, den mit Schwefelnatrium angelegten Farbstoff kochend heiß und gibt diese Lösung der Färbeflotte zu. Nachdem man die übliche Menge Soda und Glaubersalz nachgesetzt und die Temperatur des Färbhades auf 50° geregelt hat, gibt man den Katigenverstärker in die Flotte. Man erreicht nicht den gewünschten Effekt, wenn man den Verstärker in die kochende Flotte gibt oder ihn mit kochendem Wasser löst. Nach Zusatz des Verstärkers ist die Flotte bedeutend weiter reduziert, als sie es nach der bisherigen Methode war. Vorteilhaft wirkt auch ein Zusatz von 2—3% Schmierseife. Durch die langsamere verlaufende Oxydation der Leukoverbindungen fallen die Färbungen naturgemäß egal aus. Sobald die Reaktion eingetreten ist, kann nötigenfalls die Temperatur bis zum Kochpunkt erhöht werden, ohne daß die Wirkung des Katigenverstärkers leidet. Damit sind die Vorzüge des Katigenverstärkers noch nicht erschöpft, denn man findet beispielsweise bei den blauen Katigenfarbstoffen, daß außerdem eine Zunahme der Stärke eintritt, also eine Ersparnis an Farbstoff erzielt wird. Einestheils scheint der Farbstoff in die zum Färben geeignetste Form übergeführt zu sein, anderenteils scheint die Verstärkung bis zu einem gewissen Grade damit zusammenzuhängen,

daß die so erhaltenen Färbungen richtig entwickelt, im Spülbad weniger abblässen, wie die gewöhnlichen. Auch die Waschechtheit leidet durch diese Vorschrift in keiner Weise.

Massot.

Paul Spieß. Über einige Verfahren der Wollendruckerei zur Herstellung von gesprenkelten Garnen und Geweben. (Z. f. Textilind. 1, 281 ff. [1906].)

Für die Wollendruckerei auf Garn kommt es darauf an, eine Verdickung zu wählen, die der Druckfarbe Musterschärfe verleiht und doch so geschmeidig und hygroskopisch ist, daß das Eindringen der Farbstofflösung in die tieferen Schichten des Gewebes ermöglicht wird. Für solche Zwecke erweisen sich Zusätze von Acetin und Glycerin geeignet. Von den Farbstoffen verlangt man gute Löslichkeit, gutes Fixieren auf der Faser und gute Lichtechtheit. Solche Forderungen erfüllen im ganzen die beizenziehenden und die direkt färbenden Alizarinfarbstoffe. Der Zweck, den Wollgeweben einen bestimmten Farbeffekt zu verleihen, der sich auf dem Wege der Färberei nicht erreichen läßt, kann auf dreifache Weise erreicht werden. 1. Man bedruckt den rohen weißen Kammzug nach dem sogen. Vigoureuxverfahren. 2. Man unterwirft das fertiggesponnene rohweiße Wollgarn dem sogen. Garndruck. 3. Man rüstet das fertige rohweiße Wollgewebe nach dem patentierten Verfahren der Firma Louis Hirsch mittels des sogen. Beigedruckes aus. Das erste Verfahren ist dem Bedürfnis entsprungen, die sogen. melangierten Garne und Gewebe in ihrem Effekt und Ausfall zu verbessern und zu vervollkommen. Während dieses Verfahren Anwendung findet in der ersten Phase der Spinnereiarbeit, bezweckt das zweite die farbige Ausrüstung des Garnes, des Endproduktes der Spinnerei. Nach dem dritten Verfahren wird die rohweiße Wollware zunächst durch gründliches Waschen gereinigt, gespült und gechlort. Die Einwirkung des Chlors hat den Zweck, die Wollfaser für die Aufnahme von Farbstoff empfänglicher zu machen, da eine gierige Farbstoffaufnahme für den ganzen nachfolgenden Prozeß von großer Wichtigkeit ist. Außerdem bewirkt die Behandlung mit Chlor eine Fixation des Wollgewebes, so daß die Dämpf- und Spülarbeit kein Eingehen und Verziehen der Ware im Gefolge hat. Das so vorbehandelte Gewebe wird der Färberei übergeben und in dem Ton gefärbt, der für das jeweilige Stück das heller gefärbte Garn repräsentieren soll. Nach dem Scheren kommt die Ware zum Druck, und zwar erhalten eine oder beide Seiten des Gewebes ein farbig gesprenkeltes Aussehen, wie es beim Verweben gedruckter, geflammter oder gewirnter Garne erreicht wurde, dadurch, daß das rote oder einfarbige Gewebe mit zwei oder mehr Scharen regelmäßiger unterbrochener, sich kreuzender Linien bedruckt wird, die bei der Nachbehandlung nicht verwischt werden. Im Laufe der Zeit hat man aber auch gelernt, jedes Muster von zwei- und mehrfarbigen Geweben zu imitieren. Die von der Druckmaschine kommende getrocknete Ware wird der Fixation der aufgedruckten Farbstoffe übergeben.

Massot.

P. Ribbert. Der Blandruckrotartikel. (Z. f. Färb. 1907, 68.)

Verf. weist hin auf ein patentiertes Verfahren (D. R. P. 176 426) für Herstellung von Blandruck-

rotartikeln. Der Stoff wird mit Paranitranilinrot grundiert und bedruckt, für Weiß mit einer Ätzreserve, welche enthält pro Kilogramm 50 g Zinksulfat, 100 g Zinkacetat, 160 g Rongalit C, 60 g Salmiak und 45 g Kaolin und für Gelb mit Bleiätzreserve, welche enthält pro Kilogramm Rongalit C 250 g, Bleisulfat 60%ige Paste 150 g, Bleiacetat 100 g und Bleinitrat 50 g. Nach dem Aufdruck wird getrocknet und mit einer alkalischen Druckfarbe von Indanthren S (BASF) und Rongalit C überdruckt und wieder getrocknet. Dann wird $3\frac{1}{2}$ Minuten lang gedämpft, gewaschen, schwach abgesäuert, der Bleipapp im Kalkbade fixiert und chromiert. Zum Schluß wird gut geseift. Das Rongalit (Formaldehydbisulfid und formaldehydsulfosaures Natrium enthaltend) setzt sich mit den Zink- bzw. Bleisalzen um, es entstehen die Zink- und Bleiverbindungen des Rongalits, und Essigsäure wird frei. Diese Essigsäure genügt, um die Ätzkraft des Formaldehyd-Bleisulfoxylates beim Dämpfen auszulösen. Gleichzeitig wird aber auch das Alkali der alkalischen indanthrenhaltigen Überdruckfarbe gebunden, und an den vorgedruckten Stellen kann kein Blau entstehen. Kaolin und Bleisulfat wirken mechanisch reservierend. Die Ätzreserven für Weiß und Gelb ätzen also das Paranitranilinrot und reservieren gleichzeitig gegen die als Überdruckfarben anwendbaren Küpenfarbstoffe. Durch das Kalkbad entsteht unlösliches Bleihydroxyd, das dann in heißer Kaliumdichromatlösung in gelbes Bleichromat übergeführt wird. Man erhält sehr echte Weiß-, Gelb- und Blau-effekte auf Paranitranilingrund.

Eine sehr wirksame Ätzreserve erhält man auch, wenn man zu den Zinksulfoxylatätzreserven fein verteilten Schwefel bringt. (Die gebräuchlichen Sulfoxylatätzreserven werden durch Schwefel zersetzt.) Auf diese Weise lassen sich auch die am schwersten reservierbaren Küpenfarbstoffe, wie Indigo, Thioindigo usw. unter gleichzeitiger Ätzung des Azogrunandes vollständig reservieren.

L.

Marius Richard. Über ein Druckverfahren für Diphenylschwarz auf β -Naphtholnatrium. (Pli-cacheté Nr. 1539 vom 29./5. 1905. Bericht dazu von T. H. S t r i c k e r, Sitzg. vom 29./11. 1905. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 75, 410—413. Dez. 1905. Mülhausen i. E.)

Bei der Erzeugung von Anilinschwarz auf einem mit β -Naphthol-Na vorbehandelten Boden ergaben sich Schwierigkeiten insofern, als ein ungenügender Zusatz von HCl zur Druckfarbe die Entwicklung des Schwarz verhindert, während selbst ein geringer Überschuß von Säure leicht zu einer Schwächung der Faser führen kann. Verf. hebt die großen Vorteile hervor, die die Erzeugung des sog. Diphenylschwarz (aus p-Amidodiphenylamin) bietet. Bei diesem Verfahren darf der Zusatz an HCl innerhalb gewisser Grenzen schwanken; auch läßt sich die HCl teilweise durch organische Säuren (Essig- und Milchsäure) ersetzen. Verf. gibt drei Vorschriften für die Zusammensetzung von Druckproben. Zweckmäßig versetzt man einen Teil der Diphenylschwarzbase durch Anilinsalz. Letzteres spielt dabei die Rolle eines Neutralisationsmittels für die Naphtholatlösung; andererseits liefert es die zur Erzeugung des Schwarz nötige HCl in einer für die Baumwollfaser unschädlichen Form. Die wichtigsten Bestand-

teile für 1 kg Druckfarbe sind : je 45 g Schwarzbase, Anilinsalz und Milchsäure, 60 g Essigsäure, 12 cm HCl. Der Berichterstatter Th. Stricker bestätigt die Angaben des Verf. und betont die Vorzüge des Diphenylschwarz vor dem bisher üblichen Blauholzschwarz (Noir réduit). *Bucherer.*

G. Glanoli. Notiz über die Analyse gefärbter Seiden. Bestimmung der Beschwerung. Kritik des Flußsäureverfahrens. (Rev. gén. des Matières Colorantes 11, 66 [1907].)

Verf. hat schon früher nachgewiesen, daß die mittels der Stickstoffbestimmung und mit den verschiedenen Methoden zur Herauslösung der Beschwerung gefundenen Zahlen ziemlich genau mit denen übereinstimmen, die man erhält, wenn man das Gewicht der Rohseide nach der Anzahl der Kokonfasern kalkuliert, die der Faden enthält. Doch haben die Chemiker nach den Arbeiten von Gnehm, Weber, Müller und Zell über die lösende Wirkung der Flußsäure auf Zinnsilicophosphat im allgemeinen die Flußsäuremethode adoptiert. Inzwischen ist aber von W. Dürsteler (Dissertation, Zürich 1905) und von J. Persoz (Rev. gén. des Mat. col. 1906, I) nachgewiesen worden, daß in einer großen Anzahl von Fällen ein großer Teil der Mineralsubstanzen, mit dem die Seide beschwert wird, durch Flußsäure nicht in Lösung gebracht werden kann. Verf. hat gefunden, daß die Zinnbeschwerung in Flußsäure nur teilweise löslich ist, sobald das Zinn durch mittels Wasser hervorgerufene Dissoziation der Beize fixiert ist, so daß die Umwandlung in Silicat auf Phosphat eine unvollkommene bleibt. Er empfiehlt daher, wieder zu der von Sainte-Claire-Deville im Jahr 1878 empfohlenen Bestimmung des Stickstoffgehalts zurückzukehren, als der sichersten und schnellsten Methode die nur dann nicht anwendbar ist, wenn Cyanide oder andere stickstoffhaltige organische Verbindungen vorhanden sind. Da es nicht nötig ist, die völlige Oxydation der Faser abzuwarten, läßt sich diese Bestimmung in wenig mehr als einer Stunde ausführen. *P. Kraiss.*

Verfahren zur Erzeugung von Vigoureux-effekten auf gemischten Geweben. (Nr. 179 837. Kl. 8n. J. P. Bemberg, A.-G. in Barmen-Rittershausen. Vom 1./4. 1904 ab.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Vigoureux-effekten auf gemischten Geweben, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgedruckte Muster auf den freiliegenden Gewebefäden durch Färben u. dgl. unsichtbar gemacht wird, also nur die zwischen den als Sieb wirkenden freiliegenden Fäden durchgelassenen, auf den nicht freiliegenden Fäden befindlichen Teilen des Musters zur Wirkung gelangen.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß ein halbvolles Gewebe durch Anilinschwarzatzdruck passend gemustert und vor oder nachher mit Wollfarbstoffen angefärbt wird. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung schwarzer chlorechter Azofarbstoffe auf der Faser. (Nr. 176 045. Kl. 8n. Vom 19./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung schwarzer, chlorechter, unlöslicher Azofarbstoffe auf der

Faser, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Aminobenzolazo-m-toluidin, p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylendiamin, oder p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluyldiamin tetrazotiert und auf der mit β -Naphthol präparierten Faser kuppelt. —

Im Gegensatz zu anderen auf der mit β -Naphthol präparierten Faser erhaltenen Schwarzfärbungen sind die vorliegenden chlorecht, was besonders wichtig ist, weil solche Farbstoffe beim Waschen und Seifen leicht in das Weiß bluten und die Färbungen deshalb gechlort werden können. Die Färbungen sind auch vorzüglich wasch-, seif-, soda-, säure- und lichtecht. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung von echtem Braun in der Färberei und Druckerei. (Nr. 176 062. Kl. 8n. Vom 21./12. 1904 ab. Henri Schmid in Mülhausen i. Els.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von echtem Braun in der Färberei und Druckerei, gekennzeichnet durch Oxydation von stark abgestumpftem, eventuell ganz entsäuertem, salzsaurem p-Phenylendiamin oder auch Homologen und Isomeren, durch Chlorate und Spuren von Vanadiumsalzen mittels Hängen oder Dämpfen, wobei die Vanadiumverbindungen entweder unmittelbar der Klotzbrühe bzw. Druckfarbe zugesetzt oder vor dem Färben bzw. Drucken auf den Stoff eingebracht werden.

2. Verfahren zum Weiß- und Buntätzen der gemäß Anspruch 1 erzielten Färbungen in Prud'homme'scher Weise, gekennzeichnet durch Aufdruck stark reduzierend wirkender, namentlich Hydrosulfit (als solches oder in Form seiner beständigen Verbindungen, wie Hydrosulfit NF, Hyraldit, Rongalit usw.) enthaltender Reserven und nachheriges kurzes Dämpfen, wobei für Bunt-effekte ebensoviel Anilintanninfarben wie unlösliche, mit Albumin fixierbare Pigmentfarben (Lackfarben) zur Verwendung kommen können. —

p-Phenylendiamin ist bis jetzt nur in Verbindung mit Anilin zur Schwarzfärbung verwendet worden. Der Verwendung zu braunen Farben stand entgegen, daß, wenn man analog der Anilinschwarzfärberei arbeitete, man unbeständige Farben und bei der Oxydation starke Korrosion der Faser erhielt. Der bei dem Anilinschwarz zur Verhinderung vorzeitiger Oxydation verwendete Zusatz von Ferrocyanalkalium war bei dem Phenylendiamin nicht verwendbar, weil es dessen Salze fällt.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen, auf der Faser erzeugten Betanaphtholazofarbstoffen. (Nr. 180 727. Kl. 8n. Vom 1./12. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen, auf der Faser erzeugten β -Naphtholazofarbstoffen aus den Diazo- und Tetrazoverbindungen von α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Diaminoazobenzol, o-Aminokresolbenzyläther, Nitrophenetidin, Chloranisidin, Diaminodiphenylamin usw. mittels Aldehyd- und Ketonhydrosulfiten bzw. -sulfoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbungen vor der Ätzung mit den in den Patentschriften 122 353, 123 613,

128 726, 130 034, 130 035 und 130 036 genannten aromatischen Aminobenzylbasen bzw. Anhydroaminobenzylalkoholen präpariert oder diese Verbindungen den Ätzen zugefügt werden. —

Als besonders wirksam und daher für die Praxis von besonderer Bedeutung haben sich jene Basen erwiesen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf die Anilinbasen, besonders auf die Toluidine und Xylidine, in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren entstehen. *Oettinger.*

Verfahren zum Fixieren des aus β -Methylanthrachinon bzw. aus in der Seitenkette halogeniertem β -Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsproduktes auf der Faser. (Nr. 179 893. Kl. 8m. Vom 26./3. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentspruch: Verfahren zum Fixieren des aus β -Methylanthrachinon bzw. aus in der Seitenkette halogenisiertem β -Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsproduktes auf der Faser, darin bestehend, daß man es mit alkalischen Küpungsmitteln küpt und aus der Küpe auf die Faser aufwärmt, oder daß man es mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, bzw. daß man das Kondensationsprodukt mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert. —

Das Kondensationsprodukt hat nicht nur als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen technisches Interesse, sondern besitzt als solches färberisch wichtige Eigenschaften, die es in hervorragender Weise zum Färben und Drucken der pflanzlichen Faser geeignet erscheinen lassen.

Oettinger.

Verfahren zur Erzielung chlor- und bleichechter Indanthrenfärbungen. (Nr. 182 441. Kl. 8m. Vom 5./3. 1904 ab. Franz Erban in Nachod [Böhmen].)

Patentspruch: Verfahren zur Erzielung chlor- und bleichechter Färbungen mittels Indanthren, darin bestehend, daß man die in bekannter Weise hergestellten reinen oder mit geeigneten Mischfarbstoffen, z. B. behufs Erzeugung von Dunkelblau mit Alizarineisenviolett, kombinierten Indanthrenfärbungen bei einem Dampfdruck von 4—5 Atm. bzw. der entsprechenden Temperatur dämpft. —

Während die bisher üblichen Dämpfverfahren keine Verbesserung der Echtheit herbeiführten, wird durch das vorliegende Verfahren des Dämpfens unter dem bisher technisch nicht üblichen sehr hohen Druck eine Färbung erhalten, die nicht nur reib- und manglecht ist, sondern sich auch durch einen bisher nicht erreichten Grad von Bleich-, bzw. Chlorechtheit auszeichnet. Wahrscheinlich wird bei dem betreffenden Druck eine chemische Veränderung des Farbstoffes herbeigeführt.

Karsten.

Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren. (Nr. 180 069. Kl. 8m. [M]. Vom 29./7. 1903 ab.)

Patentspruch: Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren auf vegetabilische Faser, gekennzeichnet durch die Anwendung der Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165 280 bei Gegenwart starker ätzender Alkalien in den Druckfarben.

Den bisherigen Druckmethoden haften erheb-

liche Übelstände an, indem die vorgeschlagenen Reduktionsmittel, insbesondere bei Gegenwart von Alkali zu unbeständig sind, die Reduktion zu früh einleiten oder beim Stehen der Druckfarben an der Luft rasch unwirksam werden. *Oettinger.*

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der Indanthrenklasse. (Nr. 177 952. Kl. 8m. Vom 31./10. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentspruch: Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der Indanthrenklasse, darin bestehend, daß man den Stoff mit dem verdickten Farbstoff pflatscht oder klotzt und darauf mit einer alkalischen reduzierenden Lösung von Hydrosulfit, Eisenvitriol, Zinnsalz usw. behandelt. —

Für das vorliegende Verfahren eignen sich sämtliche Farbstoffe der Indanthrenklasse, d. h. das Indanthren S und C selbst, sowie alle anderen Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. *Oettinger.*

Neuerung in dem Verfahren des Indigodrucks. (Nr. 173 878. Kl. 8m. Vom 26./5. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentspruch: Neuerung in dem Verfahren des Indigodrucks auf weißem oder türkischrot gefärbtem, nicht präpariertem Baumwollstoff, gekennzeichnet durch die Anwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165 280 und durch die gleichzeitige Verwendung starker ätzender Alkalien in den Druckfarben. —

Während bei Verwendung von Hydrosulfiten, auch von solchen, die haltbar sind, der Indigo auch nicht annähernd ausgenutzt wird, und auch bei Formaldehydhydrosulfiten zwar gleichmäßige Resultate erhalten werden, der Farbstoff aber nicht zur vollständigen Entwicklung kommt und teilweise verloren geht, wird nach vorliegendem Verfahren eine vollständige Ausnutzung des Indigos erreicht. Das Verfahren ist gegenüber dem Glukosedruck einfacher, da Farbstoff und Reduktionsmittel gleichzeitig auf die Faser gebracht werden; auch geht nicht, wie bei dem Glukosedruck, das an den nicht bedruckten Stellen befindliche Reduktionsmittel verloren. Auf alizarinrot gefärbtem Stoff wird die gleiche Wirkung wie mit dem Glukosedruck erreicht, indem das Alizarinrot zerstört und der Indigo fixiert wird. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 179 454. Kl. 8n. Vom 8./7. 1903 ab. Zusatz zum Patente 173 878 vom 26./5. 1903; siehe vorstehendes Ref.)

Patentspruch: Verbesserung des Verfahrens des Patentes 173 878, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkalischen Indigodruckfarbe außer den haltbaren, nach dem Verfahren des Patentes 165 280 (siehe diese Z. 19, 446 [1906]) erhältlichen Hydrosulfitverbindungen, noch Glukose als Reduktionsmittel zusetzt. —

Ein Zusatz von Glukose ermöglicht ohne Beeinflussung der Haltbarkeit der Druckfarbe und ohne Beeinträchtigung der Ausnutzung des Farbstoffes eine ganz wesentliche Verminderung der notwendigen Dämpfdauer. Ferner wird an der Formaldehydhydrosulfitverbindung gespart.

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung von Ätzesreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen. (Nr. 176 426. Kl. 8m. Vom 6./7. 1905 ab. Paul Ribbert in Haus Hühnenpforte b. Hohenlimburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Ätzesreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Färbung eine Hydrosulfitätze aufdrückt, die neben Hydrosulfiten gleichzeitig den darüberzudruckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schweflig-saures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat usw., enthält, worauf nach Aufdruck des Küpenfarbstoffes in bekannter Weise gedämpft und gewaschen wird. —

Bisher war es nicht möglich, auf den durch Aufdruck von Küpenfarbstoffen auf p-Nitranilinrot erhaltenen sogenannten Blaurotartikeln weiße und bunte Ätzen zu erhalten. Dies ist mittels des vorliegenden Verfahrens möglich, ohne daß sich Ätze und Reserve gegenseitig beeinträchtigen. Wegen der Einzelheiten der Ausführungen muß auf die ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

Verfahren zum Nuancieren von Schwefelfarbstoffen. (Nr. 175 077. Kl. 8m. Vom 26./8. 1905 ab. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zum Nuancieren von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Färbungen derselben nach dem Kupfern und Chromieren mit Chromfarbstoffen übersetzt. —

Das Verfahren vermeidet die beim Übersetzen mit basischen und substantiven Farbstoffen vorhandenen Übelstände, die darin bestehen, daß diese Farbstoffe schlecht egalisieren und nicht genügend licht- und waschecht, die basischen Farbstoffe auch mangelhaft reibeicht sind. Bei dem vorliegenden Verfahren wird das zur Nachbehandlung verwendete Chrom ausgenutzt. Man erhält gut licht-echte und im Vergleich zu den bekannten auch waschechte und dabei vollständig reibeichte Färbungen. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf tierischen und gemischten Geweben. (Nr. 175 451. Kl. 8m. Vom 9./12. 1903 ab. Franz Theodor Köntzner in Zittau i. S.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf tierischen und Gemischen aus tierischen und pflanzlichen Fasern und den daraus dargestellten Waren, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit Ferrieyankalium, Ferrocyankalium oder ähnlichen Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Uran-Cyanverbindungen, Nitroprussidnatrium usw. und Säure vor oder nach dem Vergrünen (Oxydieren) gefärbt werden, wodurch sie die Eigenschaft annehmen, sich nach dem Chromieren oder Dämpfen gleichmäßig echtschwarz zu färben. —

Die Eigenschaft der tierischen Faser, reduzierend zu wirken und Säure zu absorbieren, tritt bei der Behandlung nach vorliegendem Verfahren nicht auf, so daß man tierische und pflanzliche Fasern für sich allein und in gemischten Waren mit einer und derselben Anilinschwarzbeize behandeln kann. Die Wirkung des Eisencyanblaues usw. scheint nicht nur in einer Verstärkung und Nuancierung des schwarzen Farblackes zu bestehen, sondern auch eine Rolle bei dem Oxydationsvorgang zu spielen. *Karsten.*

Verfahren zum Färben von Haaren. (Nr. 178 295. Kl. 8m. Gr. 10. Vom 22./12. 1905. ab A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Lösungen von Salzen der Pyrogallolsulfosäure in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Agenzien behandelt. —

Nach dem Verfahren soll an Stelle des bekannten Pyrogallols, das verhältnismäßig giftig ist und unter Umständen heftige Krankheitserscheinungen hervorruft, die Pyrogallolsulfosäure benutzt werden, welche ein gutes Haarfärbemittel ist und viel weniger giftig als das Pyrogallol selbst wirkt. *Wiegand.*

Desgleichen. (Nr. 179 881. Kl. 8m. Vom 22./6. 1905 ab.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit Lösungen von Monosulfosäuren des p-Phenylendiamins und p-Toluylendiamins, des o- und p-Aminophenols, des p-Aminodiphenylamins und seiner Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit oxydierender Agenzien behandelt. *Oettinger.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Hanfhandel der Philippinen im Jahre 1905. Auf den Philippinen wurden im Jahre 1905 129 033 t Hanf auf den Markt gebracht. Davon wurden 128 383 t im Werte von 21 757 344 Doll. exportiert und die restlichen 650 t in den inländischen Seilfabriken verarbeitet. Der Marktpreis schwankte zwischen 18,50 Pesos (à 2,10 M) und 21,75 Pesos pro Pikul (à 63 kg). Als Basis für die Preisnotierungen dient die Durchschnittsqualität der Provinz Albay (Albay fair current), wo ein Viertel des gesamten Hanfes wächst. Im einzelnen verteilte sich die Hanfausfuhr wie folgt:

	Tonnen	Wert in Doll.
Vereinigte Staaten	71 771	12 648 143
England	49 103	7 872 276
Japan	2 372	387 375
Australien	2 211	375 738
Hongkong	1 131	200 052
Britisch-Ostindien	993	142 634
Spanien	185	31 520
Niederlande	161	28 980
Deutschland	170	24 540
Frankreich	149	23 580
In den Rest teilen sich Italien, Belgien, Dänemark mit . . .	135	23 580