

als gänzlich außerhalb des Rahmens des Nichtigkeitsverfahrens fallend bezeichnete.

11. Entscheidung des R. G., 1. Zivilsenat, v. 22./12. 1905. Den Sinn der Entscheidung kann man etwa dahin zusammenfassen: Ist durch ein Patent ein Verfahren geschützt, so erstreckt sich der Patentschutz nicht auch gleichzeitig auf die Herstellung der zu diesem Verfahren benutzten Ausgangsmaterialien (vgl. die Entscheidung des Oberlandesgerichts Stuttgart, diese Z. **20**, 1728 [1907]).

12. Von großem Interesse für die pharmazeutisch-chemische Industrie ist die Entscheidung

des R. G. v. 8./3. 1906 betr. das Warenzeichenrecht, in der zum Ausdruck gelangt, daß, wenn das Wort *Aspirin* geschützt ist, in der Etikettierung von Röhren mit der Bezeichnung „Acid. acetylsalicylic. Ersatz für Aspirin“ eine Verletzung des Warenzeichenrechts seitens Dritter nicht erblickt werden kann, sofern die Gefahr einer Verwechslung der beiderseitigen Präparate durch das Publikum ausgeschlossen ist. (S. 263.)

(Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht **11**, Jahrgang 1906.)

Bookerer.

Referate.

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

Walter F. Reid. Die Verwertung von Kautschukabfällen. (J. Soc. Chem. Ind. **26**, 441.)

Verf. bespricht die Prinzipien, die bei der Verwertung von Kautschukabfällen maßgebend sein müssen. Besondere Erwähnung findet das Verfahren von *Tixier*, das auf der Lösung von Kautschukabfällen in Terpeneol beruht. *Alexander.*

Lyman M. Bourne. Der Harzgehalt von Kautschuk. (The Chemical Engineer **4**, 166—168. August 1906.)

Verf., Chemiker der Eastern Reclaimed Rubber Co., hat den Harzgehalt einer großen Anzahl von Kautschukarten nach der *Weber*schen Benzol-Äthylalkoholmethode bestimmt. Die dabei erhaltenen Resultate werden in tabellarischer Form aufgeführt. Ein Vergleich derselben mit den von Dr. Carl Otto Weber in seinem Buch: „Die Chemie des Kautschuks“, angegebenen Zahlen zeigt dem Verf. zufolge, daß der Harzgehalt von nahezu jeder Kautschukart in den letzten zwei oder drei Jahren zugenommen hat. *D.*

Verfahren zur Herstellung von dünnen Kautschukblättern. (Nr. 175 297. Kl. 39b. Vom 22./9. 1901 ab. Albert Charles Blossier in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von dünnen Kautschukblättern, dadurch gekennzeichnet, daß reinem Paragummi nach vorheriger Erweichung ein gepulvertes Gemisch von Zinkoxyd und Magnesia mit Schwefelblüte beigelegt wird. —

Nach Angabe des Erfinders soll es bisher unmöglich gewesen sein, Kautschukblättchen von großer Feinheit herzustellen, welche elastisch sind und nicht leicht zerreißen. Durch das Einarbeiten der genannten Stoffe in Parakautschuk sollen erst derart dünne Blättchen erhalten werden können. Gleichzeitig will der Erfinder dadurch helle Farbtönen, insbesondere weiße Kautschukblättchen herstellen. Es werden 800 g Zinkweiß, 400 g Magnesia und 70 g Schwefel, alles in Pulverform, auf 1 kg Kautschuk verwendet, die Pulver werden in den Kautschuk bei 30—50° in der Mischmaschine eingearbeitet. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata. (Nr. 181 946. Kl. 39b. Vom 14./4. 1905 ab. Lucien Morisse in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata, dadurch gekennzeichnet, daß man die diese Stoffe enthaltenden Milchsäfte unmittelbar in Formen füllt, darin den Gummi mit an sich bekannten Mitteln zur Abscheidung bringt und gegebenenfalls vulkanisiert. *Karsten.*

Vulkanisierverfahren, insbesondere zum Ausbessern von Verletzungen an Fahrradreifen u. dgl. (Nr. 183 648. Kl. 39b. Vom 22./10. 1904 ab. G. A. Le Roy in Rouen [Frankr.].)

Patentansprüche: 1. Vulkanisierverfahren, insbesondere zum Ausbessern von Verletzungen an Fahrradreifen u. dgl., gekennzeichnet durch die Anwendung von Thiohalogeniden des Phosphors, Arsens und Antimons als Vulkanisiermittel, zum Zwecke, Kautschuklösungen und Vulkanisiermittel in Mischung anzuwenden und die Vulkanisierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ausführen zu können. —

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Thiohalogeniden des Phosphors, Arsens und Antimons noch Thiohalogenide der Metalle oder aromatische Nitrokörper oder beide zugesetzt werden. *Karsten.*

Verfahren zum Regenerieren von Gummiabfällen aller Art. (Nr. 180 150. Kl. 39b. Vom 7./9. 1904 ab. Julius Neilson in Hannover-Linden.)

Patentanspruch: Verfahren zum Regenerieren von Gummiabfällen aller Art, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Abfälle in Harzöl gelöst werden, worauf der Gummi aus der Lösung durch Aceton wieder gefällt wird. —

Gegenüber älteren Verfahren, bei welchen Aceton angewendet wurde, hat das vorliegende den Vorzug der größeren Einfachheit und weiter den, daß das Regenerationsmittel nicht, wie dort, zum Teil auf festen Kautschuk zur Einwirkung gelangt. Das benutzte Harzöl wird durch Destillation von Kolophonium gewonnen. Die Möglichkeit der Durchführung des Verfahrens war nicht auf Grund des engl. Pat. 17 936/1897 vorauszusehen, nach welchem Guttapercha in ähnlicher Weise behandelt wird, weil es sich hier um andere Materialien, insbesondere vulkanisierte, handelt. *Karsten.*

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Leo Vignon. Färberei und Ionisation. (Bil. soc. chim. France [4] I—II, 273—279 [1907]. Bil. soc. ind. Mulhouse 82—84 [1907].)

In wässerigen Lösungen von Schwefelsäure oder Barytwasser nehmen Tierfasern gewisse Mengen der Säure bzw. Base auf, und zwar aus verd. Lösungen mehr als aus konz. Die elektrolytische Dissoziation, die Ionisation spielt auch bei der Färberei eine Rolle. Durch Verdünnung wird die Ionisation der Farbstoffe sehr gefördert, auch durch Erwärmung. Eine Ausnahme macht die Pikrinsäure.

Schwalbe.

Dr. E. Ristenpart. Salpetrige Säure im Wasser der Färbereien. (Z. Farbenind. 6, 94. [1907].)

Verf. weist hin auf den schädigenden Einfluß salpetersäurehaltiger Wässer beim Färben von Wolle und Seide in sauren Bädern. Die durch die Schwefelsäure oder Essigsäure frei gemachte salpetrige Säure diazotiert die Amidgruppen dieser Textilfasern. Zwar tritt dadurch keine Schwächung der Fasern ein, doch bilden sich häufig aus den entstandenen Diazoverbindungen durch Licht und Hitze unter Abspaltung von Stickstoff bräunliche Phenolverbindungen. Die je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure creme, orange bis catechubraun gefärbte Faser kann dann natürlich niemals klare zarte Farbtöne liefern. Schon im Gehalt von 1 mg N_2O_3 pro Liter genügt, um ein Wasser für die Couleurfärberei unbrauchbar zu machen. Verf. gibt an, daß man diese Reaktion sehr wohl zum qualitativen und quantitativen Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser benutzen kann, und beschreibt das einfache, bis auf 1 mg N_2O_3 pro Liter herunter zuverlässige Verfahren, das er wegen seiner Einfachheit als für die Praxis empfehlenswert bezeichnet, um so mehr, als ein geringerer Gehalt an N_2O_3 praktisch belanglos ist. Abnorm hoher Eisengehalt, der durch Gelbfärbung stören könnte, wird durch Zusatz von Oxalsäure unschädlich gemacht. Die meist gleichzeitig vorhandene Salpetersäure beeinflusst, wie Verf. nachgewiesen hat, die Reaktion nicht.

Nach Laurent (Ann. Inst. Pasteur 4, 722) vermögen viele Bakterien Nitrate zu Nitriten zu reduzieren. Verf. stellte fest, daß Zusatz von Schwefelsäure diese Reaktion wesentlich verzögert, und auch ein Sodazusatz ungünstig einwirkt. Um diese Bildung der salpetrigen Säure aus der Salpetersäure möglichst zu verringern, empfiehlt Verf. die meist als Filtermaterial dienende Holzwolle in den Filtrierapparaten durch Sand zu ersetzen und für möglichst weit gehende Berührung des Wassers mit Luft zu sorgen. Die auch so noch unvermeidlichen geringen Mengen an N_2O_3 lassen sich am besten mit Wasserstoffsuperoxyd beseitigen. Die Reinigungskosten würden für jedes Milligramm N_2O_3 im Liter pro Kubikmeter 1,65 Pf betragen. Andere Oxydationsmittel kommen nicht in Betracht, weil sie entweder selbst anfärben oder, im Überschuß zugesetzt, nachteilig wirken.

Lummerzheim.

S. Filipkowski und E. Trepka. Das Ätzen von Eisfarben. (Z. Farbenind. 6, 93. [1907].)

Verff. berichten über ihre Erfahrungen, die sie in

der Großpraxis mit einigen Methoden des Weiß- und Buntätzens mittels Hydrosulfit bzw. Sulfoxylat auf mit Eisfarben grundierten Stoffen gemacht haben. Während allgemein angegeben wird, daß man für Stückware bei der Naphtholgrundierung nicht unter 25 g β -Naphthol pro Liter heruntergeht, stellten Verff. fest, daß für Satin und ähnliche leichte Stoffe eine Grundierung mit 12—15 g Naphthol pro Liter vollständig genügt. Neben der erheblichen Ersparnis an Chemikalien erhält man eine viel größere Lebhaftigkeit und Reibechtheit des Azogrun des, ganz abgesehen davon, daß natürlich auch die Ätzung leichter stattfindet, da sich ja weniger Farbstoff in der Ware befindet. (Es wird dabei angenommen, daß die Ware beim Pflichten ihr eigenes Gewicht an Grundierungsflüssigkeit mitnimmt.) Bei gerauhter Ware empfehlen Verff. auch bei leicht ätzbaren Gründen wie Chrysoidinbister und Pararot, Zugabe von Kaolin oder von mit Glycerin zermahlenem Zinkweiß zur Druckmasse, da solche Farben beim Drucken besser der rauhen Ware anhaften und, namentlich wenn das Ätzmuster große Flächen darstellt, auch nicht so leicht vom Rakelmesser aus den gravierten Stellen der Druckwalze herausgestrichen werden. Wird mit Anilinschwarz überdruckt, so daß die vorgedruckten Stellen weiß bleiben sollen, dann setzt man der Ätzmasse außer Zinkoxyd noch Natriumacetat hinzu. Dabei erhält man bessere Resultate, wenn man jede Farbe für sich druckt und dämpft (wenn der schwarze Überdruck nicht im Rapport zum weißen Muster stehen muß).

Bei den schwerer ätzbaren Azogründen (Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Chloranisidin usw.) erzielten Verff. mit der Ätzmethode, welche auf der Wirkung des Indulinscharlachs beruht, die besten Resultate und empfehlen, Indulinscharlach direkt der Diazolösung zuzusetzen (0,6—0,8 g pro Liter) und dann gewöhnliche Hydrosulfitätzen aufzudrucken. Es läßt sich dann auch Bordeaux und Grenatgrund überraschend leicht ätzen, und man erhält ausgezeichnete Weißätzen schon mit 125 g oder noch weniger Rongalit C oder Hydrosulfit NF konz. (etwa die Hälfte der Menge, welche Pararot beansprucht). Von den verschiedenen Operationen, welchen die gefärbte und zum Ätzen bestimmte Ware öfter unterworfen wird, um das Ätzen zu erleichtern, hält die Indulinscharlachpräparation kräftiges Seifen und Säuren (Schwefelsäure von 2° Bé.) sehr gut aus; dagegen wirkt das Chloren stark ein, und die gechlorte Ware zeigt die Eigenschaften einer Ware, die ohne Indulinscharlachzusatz gefärbt wurde. Zur Erzielung klarer Hydrosulfitbuntätzen unter Anwendung basischer Farbstoffe geben Verff. folgenden Weg an: Nach dem D. R. P. 51 112 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erhält man, wenn man Tannin (100 Teile) mit Glycerin (60 Teile) längere Zeit bei 100° erwärmt, Glyceride von Sirupkonsistenz, die sich beim Dämpfen auf der Ware in ihre Komponenten spalten. Verff. wandten das Tannin in dieser Form an und setzten den Farben außerdem noch eine kleine Menge Phenol, etwa 20—25 g pro 1 kg zu. Diese Ätzen sind genügend haltbar und geben sehr lebhaft und klare Drucke.

Lummerzheim.

1. Luc. Baumann und G. Thesmar. 2. A. Werner. Über das Ätzen von α -Naphthylaminbordeaux.

(Z. Farb.-Ind. 5, 121—125 und 163 f. April und Mai 1906.)

Zu 1. Verff. weisen gegenüber einer Kritik von A. W e r n e r hin auf die guten Ergebnisse, die sie mit ihrem neuen neutralen Ätzverfahren (Formaldehydhydrosulfit bzw. -sulfoxyat + zitronensaures Eisen + Nitrit) erzielt haben, besonders wenn es sich um sehr feine Ätzmuster auf dünnem Stoff handelt. Für dichten Stoff bleibt die alkalische Ätze anwendbar, die mittels einer alkalischen Eisenlösung (20 T. FeCl_3 , 20 T. Wasser + 24 T. Ätzkali, 26 T. Wasser + 40 T. Glycerin) aus Formaldehydsulfoxyat bereitet wird. Zur Herbeiführung der Reduktionswirkung genügt ein einfaches Dämpfen bei 102—103° während 3—3½ Minuten.

Zu 2. Verf. bespricht die guten Resultate, die beim Ätzen des sonst so schwer ätzbaren α -Naphthylaminbordeaux mittels des Verfahrens von S i m o n und W e c k e r l i n (kontinuierliches Dämpfen bei erhöhter Temperatur bis 130°) erreicht wurden. Die wesentlichsten Vorteile dieses Verfahrens bestehen in der Ersparnis an Zeit und Ätzmittel, als welches gewöhnliches Formaldehydhydrosulfit ohne weitere Zusätze verwandt werden kann. Die hohe Temperatur hat weder eine Schädigung der zum Buntätzen erforderlichen (Chrom- oder basischen) Farbstoffe zur Folge, noch wird die Reichtheit des Bordeaux durch Sublimation herabgesetzt.

Bucherer.

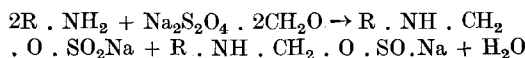
Über Weiß- und Buntätzen von α -Naphthylaminbordeaux mittels der Hydrosulfite und ihrer Derivate. Sammelreferat auf Grund der Untersuchungen von 1. P a u l W i l h e l m von der Manufaktur N. N. K o n c h i n e, Serpoukhoff (7 Pliscachetés und 1 Bericht). 2. L u c. B a u m a n n, G. T h e s m a r und A. H u g von der Manufaktur E. Z ü n d e l, Moskau (1 Pliscacheté). 3. A. S c h e u n e r t und J. F r o s s a r d von der Manufaktur P r o c h o r o f f des Trois Montagnes (1 Pliscacheté und 1 Nachtrag) und auf Grund der Berichte von 4. F. B i n d e r und C. E c k e r t und 5. H e n r i S c h m i d. (Veröff. ind. Ges. Mühl. 76, 75—93 und 216—228, März, Juni und Juli 1906.)

Die nachstehend in großen Zügen zu schildernde Entwicklung des neuen Weiß- und Buntätzverfahrens auf α -Naphthylaminbordeaux ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie zeigt, wie durch scharfsinnige Beobachtungen und glücklichen Zufall die Schwierigkeiten beseitigt wurden, die sich dem Ätzen des α -Naphthylaminbordeaux' mittels der Hydrosulfitverbindungen im Anfange entgegenstellten. Zunächst stellte W i l h e l m fest, daß Buntätzen auf α -Naphthylaminbordeaux und anderen Azoböden sich besser mittels des trockenen Hydrosulfits der B. A. S. F + Glycerin als mittels der Formaldehydverbindung herstellen lassen. Bei Weißätzen auf α -Naphthylaminbordeaux empfiehlt sich ein starker Zusatz von Ätznatron zur Farbe, die sich acht Tage, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahren läßt. Ohne Zusatz von Alkali läßt sich kein Weiß erzielen. Aus der überraschenden Tatsache, daß α -Naphthylaminbordeaux sich leichter ätzen läßt, wenn die Ätzfarbe, wie bei Buntätzen, einen anderen Farbstoff enthält, hat W i l h e l m den Schluß gezogen, daß die erhöhte Wirkung des Hydrosulfits gerade der Anwesenheit dieser Farb-

stoffe zuzuschreiben ist, die als eine Art von Katalysatoren wirken. Das gilt vor allem z. B. von Rhodamin, von Ätzmarieneblau, dem Indigcarmin, insbesondere aber, wie die B. A. S. F. gefunden hat, vom Indulinscharlach (0,2 g genügen für 1 l Farbe). Die Richtigkeit seiner Vermutung konnte W i l h e l m sehr leicht dadurch prüfen, daß er die betreffenden Farbstoffe ohne die betreffenden Befestigungsmittel (Tannin + Brechweinsteinpassage) der Ätzfarbe zusetzte, wodurch er leicht, d. h. mit verhältnismäßig geringen Mengen Hydrosulfit, ein reines Weiß erzielen konnte. Bei Verwendung von Formaldehydhydrosulfit zum Weißätzen empfiehlt sich als Farbstoffzusatz Nitroalizarin in Gegenwart von viel Alkali. Will man mit neutraler Weißätze arbeiten, so ist, wie W i l h e l m gefunden hat, das Setopalin (Geigy) sehr geeignet. In diesem Falle ist, um der Ätzfarbe einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt zu geben, ein Zusatz von Glycerin (+ Phenol) erforderlich. Für gewisse Zwecke läßt sich auch das Hydrosulfit NF konz. der Höchster Farbwerke (Formaldehydsulfoxyat?) verwenden. Sehr bemerkenswert ist auch, daß die genannten Ätzen alle nur dann ein gutes Ergebnis liefern, wenn die zur Präparation benutzte β -Naphthollösung Ricinusölseife enthält.

Inzwischen hatten B a u m a n n, T h e s m a r und H u g gefunden, daß die Einwirkung der Hydrosulfite auf α -Naphthylaminbordeaux ganz erheblich erhöht wird, wenn man der formaldehydhydrosulfit-haltigen Ätzfarbe, die alkalisch oder unter gewissen Umständen auch neutral sein kann, Fe-Salze zusetzt, deren Gegenwart allerdings bei einigen Farbstoffen (den basischen und den Gallocyaninen) störend wirkt. Dies gab Veranlassung zu neuen Variationen des Ätzverfahrens. Die drei oben genannten Forscher suchten zunächst, die von ihnen gemachte Beobachtung zu verwerten, daß das Formaldehydhydrosulfit in saurer Lösung eine erhöhte Reduktionskraft zeigt. Sie fügten daher der Ätzfarbe Salze schwacher Basen, d. h. Ammoniumsalze, hinzu und außerdem, als sie fanden, daß diese leicht eine Zersetzung der Ätzfarbe verursachen, freies NH_3 und später aromatische Basen. Unter diesen hat sich vor allen das o-Anisidin bewährt. Organische Säuren mittlerer Stärke scheinen zur teilweisen Bindung der Basen am besten geeignet zu sein.

S c h e u n e r t und F r o s s a r d beschreiben eine Abänderung dieses B a u m a n n - T h e s m a r - H u g sehen Verfahrens, die darin besteht, daß man die das aromatische Amin enthaltende Ätzfarbe auf etwa 60—70° erhitzt. Dadurch wird eine Kondensation des Formaldehydhydrosulfits mit den Basen herbeigeführt nach der Gleichung



(vgl. B u c h e r e r und S c h w a l b e, diese Z. 17, 1447 [1904]). Es scheint, daß auf die Entstehung dieser Kondensationsprodukte die erhöhte Ätzwirkung zurückzuführen ist.

Außer diesen Verfahren kommt noch in Betracht dasjenige der Firma L e o p. C a s s e l l a & C o., wonach durch Zusatz von 2,7-Naphtholsulfonsäure zum β -Naphthol die Ätzbarkeit des α -Naphthylaminbordeaux' erhöht, andererseits allerdings auch die Waschechtheit der Färbungen herabgesetzt

wird. Zu erwähnen ist ferner noch das Verfahren der Höchster Farbwerke, die den Zusatz von Solidogen und Rhodogen, Derivaten des Amidobenzylanilins, zur Ätzfarbe empfehlen. Dieses letztere Verfahren berührt sich offenbar mit den oben genannten, deren eigenartige Wirksamkeit auf der Anwesenheit der aromatischen Basen beruht. Über das Dämpfverfahren von Simon und Weckertlin siehe das Referat der Abhandlung von Werner (siehe vorstehendes Referat). *Bucherer.*

W. Bonn. Zweifarbige Effekte auf reinwollener Stückware. (Z. Farb.-Ind. 5, 62—66. 15./2. 1906.)

M. Becke und A. Beil haben die auffallende Beobachtung gemacht, daß Wolle, die mit Gerbsäure gekocht ist, für die Aufnahme von Farbstoffen — ausgenommen sind natürlich die basischen Farbstoffe — unempfindlich oder nahezu unempfindlich gemacht wird. Von dieser Tatsache läßt sich für die Zwecke der Bunt- und Melangefärberei und auch in der Druckerei in weitestgehender Weise Gebrauch machen. Die Befestigung der Gerbsäure auf der Wollfaser erfolgt zweckmäßig mittels der Antimon- oder Chromsalze und kann auf gefärbter oder auf ungefärbter Wolle vorgenommen werden. Auch sonst ist es gleichgültig, ob die Vorbehandlung mit Gerbsäure auf loser Wolle, Kammzug, Garn oder Stückware erfolgt. Bei Stückware, die Muster aus gewöhnlicher und vorbehandelter Wolle enthält, kann man entweder in der Weise verfahren, daß man erst den (basischen) Farbstoff für die vorbehandelte Wolle ausfärbt und dann die weiße Wolle färbt, oder man färbt erst die gewöhnliche weiße Wolle mittels eines Säurefarbstoffes und dann die vorbehandelte Wolle mit einem geeigneten basischen Farbstoff. Das Aufziehen der letzteren auf die gewöhnliche Wolle wird durch Essigsäure verhindert; gegebenenfalls wendet man ein Reinigungsbad (mit 10—15% Salzsäure) an. *Bucherer.*

V. Fußgänger. Über Diphenylschwarz. (Z. Farbenind. 6, 77. [1907].)

Zurückgreifend auf den Artikel: „Zur Anilinschwarzfrage“ von C. S ü n d e r (Z. Farbenind. 5, 401 ff. [1906]), sieht sich Verf. veranlaßt, einzelne Punkte, welche leicht zu Irrtümern Anlaß geben könnten, im Einverständnis mit Herrn S ü n d e r zu berichtigen. Die Äußerung C. S ü n d e r s, daß die Druckrezepte mit p-Amidodiphenylamin, das bekanntlich von den Farbwerken Höchst unter dem Namen Diphenylschwarzbase I in großem Maßstabe fabriziert wird, „ursprünglich keine freie Mineralsäure enthält“, stellt Verf. dahin richtig, daß die Rezepte der Farbwerke die Verwendung von reiner Diphenylschwarzbase auch heute noch ohne irgend welche Mineralsäure, sowohl für Druck als für Klotzung, vorsehen. Gerade diesem Umstande ist es zu verdanken, daß ein Angreifen der Faser selbst bei dünnsten Stoffen bei richtigem Arbeiten mit Diphenylschwarz ausgeschlossen ist. Die reine Diphenylschwarzbase wird jetzt vielfach für Spezialartikel, welche langes Dämpfen erfordern, und für Schwarzdrucke und Klotzungen, an die die höchsten Anforderungen bezügl. Unvergrünlichkeit und Faserfestigkeit gestellt werden, verwendet. Die ersten Vorschriften, welche nur Schwefelkupfer als Sauerstoffüberträger enthielten, verlangten ein scharfes Trocknen und bereiteten wohl manchem Koloristen unüberwindliche Schwierig-

keiten. Spätere Vorschriften verwendeten neben Schwefelkupfer noch etwas Cerchlorid bzw. Vanadinsalz und Milchsäure, wodurch das Schwarz auch bei ganz leichtem Trocknen rasch steigt. An Stelle des scharfen Trocknens wird ausdrücklich gewöhnliche Mansardentrocknung und kurze Mather-Plattdämpfung vorgeschrieben. Des billigeren Preises wegen wird auch vielfach nicht die reine Diphenylschwarzbase angewandt, sondern eine Auflösung derselben in Anilinöl in verschiedenen Verhältnissen. Infolge vergrößerter Produktion waren die Farbenwerke in der Lage, den Preis für Diphenylschwarzbase zu ermäßigen, so daß es sich heute unter Berücksichtigung der fester gewordenen Preise für Anilinsalz und -öl, chloresaures Natrium usw. verhältnismäßig günstig kalkuliert. Verf. bringt eine Anzahl Vorschriften für Druck- und Klotzverfahren, sowohl für reine Diphenylschwarzbase als auch unter Mitwirkung von Anilinöl und weist noch ganz besonders darauf hin, daß bei Verwendung von Diphenylschwarzöl nur schwach getrocknet und mit gesättigtem Dampf gedämpft werden darf, da sonst leicht durch Kondensation von p-Amidodiphenylamin und Anilin ein dem Rosolan ähnlicher violetter Farbstoff entsteht, der beim Waschen und Seifen in Weiß blutet. Bei Diphenylschwarzbase ohne Anilin ist die Bildung des roten Farbstoffes ausgeschlossen. *Lummerheim.*

1. E. Grandmougin. a) Kondensation von Galloxyaninfarbstoffen mit Amidosulfonsäuren. b) Zur Erzeugung brauner Töne auf der Faser durch Oxydation organischer Basen. 2. W. Burghaus. Über Paraminbraun. (Z. Farb.-Ind. 5, 201, 141 f. u. 161 f. April, Mai und Juni 1906.)

Zu 1a). Verf. hat gefunden, daß Galloxyanin sich nicht nur mit Amidocarbonsäuren, sondern auch mit Amidosulfonsäuren zu neuen, meist blauen Farbstoffen verbinden. Die Kondensation tritt sogar schon bei Wasserbadtemperatur und in wässriger Lösung ein, wie Verf. am Beispiel der Sulfanilsäure zeigt. Auffallenderweise ist der hierbei entstehende Farbstoff vollständig vom Delphinblau verschieden. Er färbt chromgebeizte Baumwolle und zieht auf Wolle aus saurem Bade. Seine Leuchtbarkeit ist gering. Zu 1b). Das Problem der Erzeugung echter ätz- oder reservierbarer brauner Töne in analoger Weise wie Anilinschwarz hat durch das Paraminbraun von H. S e h m i d t eine Lösung gefunden. Verf. zweifelt zwar zunächst noch daran, ob sich das Verfahren in der Praxis bewähren wird, und weist hin auf die früheren Versuche, in dem bekannten Entwicklungsverfahren das Anilin durch andere Basen, wie o- und p-Aminophenol, m-Phenyl- u. m-Toluyldiamin, sowie p-Phenylendiamin und ihre Acetylverbindungen, ferner Benzidin, Dianisidin usw. zu ersetzen. Von einiger Bedeutung ist das unvergrünliche Schwarz aus p-Amidodiphenylamin. Verf. weist zum Schluß hin auf die Bedeutung eines echten Blaus. Zu 2. Verf. hebt gegenüber G r a n d m o u g i n die Bedeutung des Paraminbrauns hervor, das wegen seiner Seifenbeständigkeit, seiner einfachen Anwendungsweise und seiner Billigkeit eine günstige Aufnahme in der Färbereitechnik gefunden habe, besonders da es sich leicht ätzen und reservieren läßt und auch zur Erzeugung von Rauhartikeln geeignet ist.

Bucherer.

1. Carl Schwalbe und W. Hiemenz. Über den Blaustich beim p-Nitranilinrot. 2. P. P. Wictoroff und N. N. Philipoff. Zur Frage der Darstellung des roten p-Nitranilinelackes für den Kattundruck. 3. H. Pomeranz. Zur Kenntnis des p-Nitranilinrots. (Z. Farb.-Ind. 5, 106—110, 181—184 und 184 f. März und Mai 1906. Darmstadt, Iwanowo-Wossnessensk und Zawiercie.)

Zu 1. Das sog. Pararot hat bekanntlich als billiger Ersatz des Alizarinrots auf Baumwolle eine große Bedeutung. Seine Darstellung bietet aber insofern gewisse Schwierigkeiten, als eine Reihe von Umständen den bei der Kuppelung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids mit β -Naphthol erzeugten Farbenton beeinflussen. Die Ursache dieser Erscheinung genauer festzustellen, haben sich die Verff. angelegen sein lassen. Ihre Untersuchungen erstrecken sich auf die Menge des Alkalis, die Menge des β -Naphthols und die Verschiedenheit der Hilfsbeizen (Türkischrotöl, Ricinusölseife, Marseiller Seife, Monopoleseife mit verschiedenen Basen wie NaOH, NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$), wobei sich zeigte, daß das NH_4 -Salz der Ricinusölsäure den Blaustich am meisten befördert, während z. B. der Zusatz von Tonerdesalzen die Färbung zwar feuriger und auch viel beständiger gegen Dampf und kochendes Wasser, aber gleichzeitig auch gelbstichiger macht. Auffällig ist die Tatsache, daß ein Zusatz von 2,7-Naphtholsulfonsäure zum β -Naphthol den Blaustich begünstigt, ohne die Echtheit zu beeinträchtigen, während dieselbe Naphtholsulfonsäure für sich ein unbrauchbares, weil waschunechtes Orange liefert.

Zu 2. Da es bisher noch nicht gelungen ist, ein den technischen Anforderungen vollkommen entsprechendes Druckverfahren zur Erzeugung von p-Nitranilinrot auf Kattun ausfindig zu machen, so haben Verff. versucht, einen geeigneten p-Nitranilinrotlack auf der Faser zu erzeugen und nachträglich mittels Albumin auf der Faser zu befestigen. Der ohne Substrat erzeugte Azofarbstoff liefert beim Druck jedoch nur matte Töne. Verff. versuchten deshalb, eine geeignete Unterlage ausfindig zu machen, nachdem BaSO_4 und Tonerde sich als nicht brauchbar erwiesen hatten. Verhältnismäßig gute Ergebnisse lieferte Stärke, besonders dann, wenn gleichzeitig zum Koagulieren das Eiweiß nach Formaldehyd oder Formaldehydammoniak angewendet wurde. Doch erwies sich der Druck als nicht genügend reibech, auch nicht, als das Eiweiß durch Leim oder Gelatine ersetzt wurde. Verff. verwendeten den roten Lack ferner zur Illuminierung des Küpenblaus; doch fehlt es demselben an der gewünschten Deckkraft.

Zu 3. Verff. hat sich gleichfalls mit der Erzeugung des Pararots auf der Faser beschäftigt und weist im Anschluß an die Arbeit zu 1. darauf hin, daß das β -Naphthol bei der Kuppelung mit der Diazolösung sich in gelöstem Zustande befinden müsse; daher dürfe man die Trocknung der mit β -Naphthollösung präparierten Baumwolle nicht zu weit treiben; ein Zusatz von Glycerin wirkt in dieser Richtung günstig. Das schönste Rot werde erhalten, wenn man das β -Naphthol in Seife löse und nur möglichst geringe Mengen NaOH-Lauge zu Hilfe nehme.

Bucherer.

F. Martin. Thioindigrot B. (Z. Farb.-Ind. 5, 185 bis 188. 15./5. 1906.)

Die Ausführungen des Verf. beschäftigen sich mit dem von der Firma Kalle & Co. seit einiger Zeit in den Handel gebrachten Farbstoff Thioindigrot, der bei ähnlichen Färbeeigenschaften wie Indigblau¹⁾ einen wesentlich röteren Ton und vor allem eine auffallende Lichtechtheit besitzt. Verf. bespricht in der vorliegenden Abhandlung vor allem die technische Anwendung des neuen Farbstoffes, der sowohl auf Baumwolle als auch auf Wolle gefärbt werden kann, und zwar entweder aus der Küpe oder auch (auf Baumwolle) nach Art der Schwefelfarbstoffe aus einem Na_2S -haltigen Bade. Für Seide und Kunstseide eignet sich der neue Farbstoff gleichfalls und wird dann am zweckmäßigsten in der Hydrosulfitküpe verwendet. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist auch der Kattundruck, der sich mittels Thioindigrot in leichter und einfacher Weise bewerkstelligen läßt. Für dünne Töne genügt z. B. schon das einfache Aufdrucken mit alkalischer Verdickung, ähnlich wie bei Indigo und Schwefelfarbstoffen. Bei tieferen Tönen empfiehlt sich zur Erleichterung der Reduktion der Zusatz von Hydrosulfiten. Auch für den Ätzdruck kommt Thioindigrot in Betracht, z. B. als Rotätze auf einem blauen Grunde von Diazinblau. *Bucherer.*

Franz Erban. Die Fortschritte auf dem Gebiete der Indigofärberei auf Baumwolle seit der Einführung des künstlichen Indigos. (Z. Farb.-Ind. 5, 2—6 und 22—27, 1. und 15./1. 1906. Wien.)

Verf. weist darauf hin, daß durch die Synthese des künstlichen Indigos die früheren Ersatzstoffe des natürlichen Indigos, wie z. B. Indoinblau, Janusblau, Diazoindigblau usw. und selbst die blauen Schwefelfarbstoffe einiges von ihrer früheren Bedeutung verloren haben, besonders nachdem durch die Auffindung des NaNH_2 -Verfahrens eine weitere Verbilligung des künstlichen Indigos erzielt wurde. Von Interesse sind ferner die von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachten Marken, Küpe I und II, die eine konz. Lösung des NH_4 - bzw. Na-Salzes des Indigweiß darstellen, von denen ersteres für die Woll-, letzteres für die Baumwollfärberei bestimmt ist. Verf. erörtert die Frage, in welchen Fällen die Zink-Kalk-, und in welchen Fällen die Hydrosulfitküpe größere Vorteile bietet. Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich beim Färben auf der Continueküpe infolge der unerwünschten Oxydation der Küpe durch den von den Geweben mitgeführten Luftsauerstoff. Verf. gibt an, wie diesen Schwierigkeiten auch in der Garn- und Copsfärberei begegnet werden kann; in dieser Hinsicht werden mehrere Vorschriften mitgeteilt.

Bucherer.

H. Wendelstadt u. A. Binz. Zur Kenntnis der Gärungsküpe. (Berl. Berichte 39, 1627—1631 [1906].)

Bisher ließen sich Gärungsküpen erfolgreich nur bei einem Volumen von 12 l ansetzen. Die Autoren haben nachgewiesen, daß bei kleineren Küpen der Luftsauerstoff eine schädliche Wirkung ausübt, indem die Mikroorganismen ihr Sauerstoffbedürfnis nur dann am Indigo befriedigen, wenn sie durch hohe Flüssigkeitssäuren vom Luftsauerstoff abgeschlossen sind. Bei Luftabschluß lassen sich Waid-

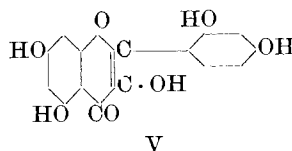
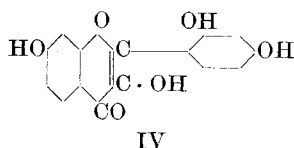
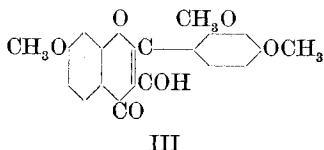
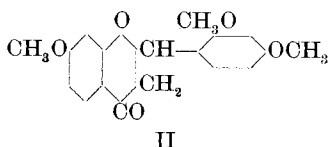
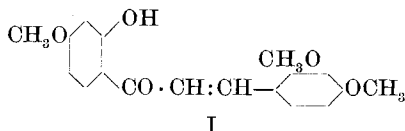
¹⁾ Diese Z. 19, 619 (1906).

(Gärungs)-küpen selbst im Reagensglas durchführen. Man muß jedoch dafür sorgen, daß Kohlendioxyd entweichen kann. Der schädliche Einfluß der Luft ist nicht etwa auf Reoxydation des schon gebildeten Indigweiß zurückzuführen. Durch Luft-einwirkung bildet sich bei allen Küpen eine Haut, die sog. „Blume“, welche die darunter liegende Flüssigkeit vor dem Zutritt der Luft schützt. Bei Waidküpen halten die Färber durch Deckel und darauf gelegte Tücher die Luft ab, allerdings unbewußt, indem sie das Zudecken der Küpe nur des Wärmeverlustes wegen für nötig halten. Im Orient erzeugt man bei kalten Gärungsküpen durch starkes Rühren eine dicke Indigoblume. Erfahrungsgemäß wirkt diese Prozedur günstig auf das Verhalten der Küpe. — Als wirksame Organismen kommen voraussichtlich die auf dem Waid gefundene weiße Hefeart und das Bacterium levans, das sich aus dem russischen Sauerteig isolieren läßt und vielleicht bei der russischen Sauerteigküpe eine Rolle spielt, in Frage. Ein sicheres Arbeiten mit den genannten Mikroorganismen war bisher nicht zu erreichen. Es ist jedoch anzunehmen, daß man durch Reinkulturen der wirksamen Mikroorganismen die Küpen der Praxis vor den mannigfaltigen Krankheiten und Umschlägen wird bewahren können.

Schwalbe.

St. v. Kostanecki, V. Lampe und S. Triulzi. Über die Färbereigenschaften des 3, 2', 4'-Trioxyflavonols. (Berl. Berichte 39, 92—96 [1906].)

Durch Paarung des 1,3-Dimethoxybenzaldehyds mit Resacetophenonmonomethyläther mittels Natronlauge in alkoholischer Lösung kann das 2'-Oxy-4', 2, 4-trimethoxychalkon (I) gewonnen werden, das durch Kochen mit Salzsäure am Rückflußkühler in das 3, 2', 4'-Trimethoxyflavanon (II), durch Nitrosierung und Verkochung mit Eisessigschwefelsäure in das 3, 2', 4'-Trimethoxyflavonol (III) verwandelt werden kann. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht das 3, 2', 4'-Trioxyflavonol (IV) oder Resomorin, ein Stoff, der in naher Beziehung zum Morin (V) steht:



Das Resomorin konnte nicht krystallisiert, nur gallertartig erhalten werden. Auf Tonerdebeize werden schön gelbe, auf Eisenbeize intensiv olivenbraune Färbungen, analog denen des Morins, erzielt. Da dem Resomorin das in peri-Stellung zum Keton-sauerstoff befindliche Hydroxyl fehlt, und es dennoch wie Morin färbt, so verdankt das Morin seine Färbereigenschaften der tinktogenen Gruppe



die besonders unter dem Einfluß von Hydroxyl in 2' und 4'-Stellung an Stärke gewinnt. Schwalbe.

Heilmann & Co. und Martin Battagay. 1. Verschiedene Anwendungsformen der Schwefelfarben und der Ätzen auf Azofarbstoffen u. dgl. Pli cacheté 1531 vom 5./4. 1905. Bericht dazu von Camille Favre. 2. Ätzen und Halb-ätzen auf Wolle mittels Kaliumsulfid. Pli cacheté 1538 vom 27./5. 1905. Bericht dazu von Oskar Michel. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 76, 50—57. Januar bis Februar 1906. Mülhausen i. E.)

Zu 1. Das von den Verff. beschriebene Verfahren besteht darin, daß sie den Schwefelfarbstoff mittels Na-Hydrosulfit + Glycerin zur Lösung bringen und der alkalischen Verdickung, zur besseren Befestigung des Farbstoffes auf der Faser, Kaolin + Salzwasser zufügen. Wenn es sich um Ätzen auf p-Nitranilinrot oder α -Naphthylaminbordeaux handelt, so wird der Ätze noch Formaldehydhydrosulfit zugefügt. Die Dauer des Dämpfens beträgt 5—6 Minuten. Bei hellen Tönen genügt statt des Ätzalkalis Soda oder Pottasche. Zum Schluß machen Verff. noch genauere Angaben über die Zusammensetzung ihrer haltbaren Druckfarben.

In seinem Bericht weist Favre darauf hin, daß das von den Verff. beschriebene Verfahren in vielen Fällen das Gleiche leiste wie das von ihm selbst früher beschriebene Verfahren, bei dem nur Formaldehydhydrosulfit zur Anwendung gelangt, daß es aber in gewissen Fällen, z. B. für Immedialschwarz V, Immedialindon R konz. und Immedialreinblau, den Vorzug verdient. Zur Fertigstellung der gedämpften Ware empfiehlt es sich, mit verd. HCl zu säuern, um das Fließen der Farben zu vermeiden und ihre Echtheit zu erhöhen.

Zu 2. Verff. haben feststellen wollen, inwiefern das bisher schon zur Erzeugung von Halbätzen auf Baumwolle angewandte Sulfid zum Ätzen von Wolle brauchbar ist. Dabei hat sich gezeigt, daß tatsächlich gewisse Säurefarbstoffe der Einwirkung des Sulfids zugänglich sind. Je nach der Dauer des Dämpfens erhält man Halb- oder Ganzätzen. Im letzteren Falle allerdings beträgt die Dämpfdauer $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{4}$ Stunde. Verff. haben von dieser Tatsache auch Gebrauch gemacht behufs Herstellung bunter Effekte.

Michel bemerkt in seinem Bericht, daß die Weißsätze mittels Sulfit zu wünschen übrig läßt.

Booker.

- 1) P. Spieß. Über einige Verfahren der Wollendruckerei zur Herstellung von gesprenkelten Garnen und Geweben. 2. H. Regel. Über Wollendruck. (Z. Farb.-Ind. 5, 125—130 und 201 bis 205. April und Juni 1906.)

Zu 1. Verf. bespricht diejenigen Wollendruckverfahren, durch welche dem Wollgewebe das Aussehen verliehen werden soll, als ob es aus verschiedenen gefärbten Wollgarnen oder losen Wollen hergestellt wäre. Es handelt sich also um den Ersatz des Vigoureux- bzw. Garndruckes. Verf. schildert diese älteren Methoden im Gegensatz zu dem neuen von der Firma Louis Hirsch, Gera, patentierten sog. „Beigeverfahren“. Dasselbe besteht darin, daß die Wolle zunächst im Stück sorgfältig gewaschen und gechlort wird, um einerseits die Aufnahme des Farbstoffes zu erleichtern und andererseits ein Eingehen und Verziehen des Gewebes beim Dämpfen und Spülen zu verhindern. Dann wird gefärbt, getrocknet, geschoren und nun mit Hilfe eigenartig gravierter Kupferwalzen ein- oder zweiseitig bedruckt. Nach dem Trocknen wird gedämpft zur Befestigung des aufgedruckten Farbstoffes, getrocknet und appetiert. Durch Ätzdruck auf dunkel vorgefärbten Geweben läßt sich das geschilderte Verfahren sozusagen umkehren. Zu 2. Verf. weist hin auf die Änderungen, die der Wollendruck in neuester Zeit durch die Auffindung kräftiger Ätzmittel (insbesondere Hydrosulfite und deren Derivate) erfahren hat. Er bespricht zunächst die vorbereitenden Operationen des Bleichens und Chlorens und schildert alsdann die beiden Methoden des direkten Druckes und des Ätzdruckes unter gleichzeitiger Angabe der Farbstoffe, die für den jeweiligen Zweck vornehmlich in Betracht kommen.

Booker.

- Justin-Müller. Über den Wollendruck unter Zusatz von Phenol. (Pl. cacheté 1411 vom 13./8. 1903.

Bericht dazu von Henri Grosheintz.

Veröff. ind. Ges. Mülh. 76, 72—74. März 1906.)

Gechlorte Wolle hat bekanntlich die Eigenschaft, Farbstoffe wesentlich leichter aufzunehmen als ungechlorte, und sich auch leichter benetzen zu lassen. Verf. hat untersucht, ob zwischen beiden Erscheinungen ein Zusammenhang besteht, etwa der Art, daß Mittel, welche das Benetzen fördern, gleichzeitig auch die Farbstoffaufnahme begünstigen. Dabei hat sich gezeigt, daß Phenol und daneben Alkohol und Sulfocinamat zwar die Wolle leichter netzbar machen, ohne aber die Farbstoffaufnahme in gleicher Weise günstig zu beeinflussen wie das Chloren. Die Wirkung des Phenols wird gesteigert, wenn man die Wolle mit 10% iger Schwefelsäure 1/2 Stunde kochend vorbehandelt. Übrigens hat sich der Zusatz von Phenol zur Druckfarbe auch bei gechlorter Wolle als vorteilhaft erwiesen. Der Berichterstatter hat im großen und ganzen die Angaben des Verf. bestätigt gefunden, scheint ihnen aber, von Ausnahmen abgesehen, keine größere praktische Bedeutung beizumessen.

Booker.

- L. Bloch und E. Zeidler. Über den roten Diazogrund als Reserve für Schwarzüberdruck. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 76, 229 f. Juni bis Juli 1906.)

Verf. machen bei ihrem Verfahren Gebrauch von der Tatsache, daß das p-Nitranilinrot gegen Chrom-

säure beständig ist, während andere mittels β -Naphthol auf der Faser entwickelbare Farbstoffe diese Beständigkeit nicht zeigen. Zunächst wird mit β -Naphthol grundiert, dann wird die Diazoverbindung für Rot aufgedruckt, welche 100 g Bichromat im Liter enthält. Nunmehr überdruckt man mit einem Diazoschwarz (z. B. Diamisidinblau ohne Kupfer + Benzidinbraun) und nimmt schließlich ein Säurebad, welches das Schwarz an denjenigen Stellen, an denen sich die Chromsäure befindet, zerstört.

Booker.

- Camille Favre. 1) Über den Druck eines Dampf-Nitrosaminrots gleichzeitig mit Schwefelfarbstoffen oder Indigo. 2) Neues Verfahren zur Befestigung des Violet moderne, des Blau 1900 und anderer Galloxyaninfarbstoffe. Pl. cacheté 1406 vom 27./10. 1903 und 1442 vom 5./1. 1904, Bericht dazu von Oskar Alliston. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 76, 67 f. und 133—135, März und April 1906. Mülhausen i. E.)

Zu 1. Verf. sucht die Schwierigkeiten, die sich der Entwicklung des Nitrosaminrots in alkalischer Lösung, wie sie beim gleichzeitigen Aufdruck des Indigos oder von Schwefelfarbstoffen erforderlich ist, dadurch zu umgehen, daß er das zu bedruckende Gewebe mit einem in der Hitze zersetzlichen, d. h. Säure entwickelnden Salz, wie z. B. Ammoniumoxalat bedruckt. — Zu 2. Favre macht bei seinem Verfahren von der Tatsache Gebrauch, daß sich die Galloxyanine sowohl mittels Tannin als auch mittels Metall- (insbesondere Chrom-)beizen befestigen lassen. Er vereinigt beide Methoden, indem er der Druckfarbe zunächst nur Tannin zusetzt und die Ware nach dem Dämpfen durch ein Bichromatbad nimmt, wodurch in der Tat sehr seifen- und lichtechte Drucke erzielt werden. Vorteilhaft ist ein Zusatz von Oxalsäure zur Druckfarbe. Mit Citronensäure auf Aluminiumacetat läßt sich Blau auf Türkischrot erzielen; doch ist auch hier eine Nachchromierung erforderlich. Für die übrigen Galloxyanine ist das Favresche Verfahren, wie der Berichterstatter bemerkt, ohne Bedeutung.

Booker.

- Verfahren zur Darstellung von Monoacetyltriamidobasen der Benzolreihe. (Nr. 183 843. Kl. 12o. Vom 3./10. 1902 ab. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoacetyltriamidobasen der Benzolreihe, darin bestehend, daß man die o-p-Dinitroverbindungen des Acetanilids und Acet-o-toluidids mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln, wie Eisen und verdünnte Essigsäure oder Eisen und geringe Mengen Mineralsäure, behandelt. —

Bei den bisherigen Versuchen zur Darstellung von Monoacetylderivaten des Triaminobenzols und -toluols durch Reduktion der m-Dinitroverbindungen des Acetanilids bzw. -toluidids wurden stets Anhydrobasen gebildet, was bei vorliegendem Verfahren nicht eintritt. Die neuen Basen werden mit besonderem Vorteil als Entwickler von diazotierten Färbungen bei einer Anzahl von schwarzen Baumwollfarbstoffen benutzt, wobei gegenüber der Verwendung von m-Phenylendiamin und Toluylendiamin die Nuance nach Blau hin verschoben wird. Auch bei anderen Farbstoffen, insbesondere den

von p-Diaminen abgeleiteten Trisazofarbstoffen, sind die neuen Basen den bekannten m-Diaminen vorzuziehen, weil die Farbstoffe durch gute Löslichkeit, Schönheit und Tiefe der Nuance ausgezeichnet sind.

Karsten.

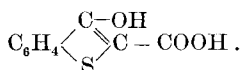
Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser. (Nr. 184 956. Kl. 8m. Vom 28./10. 1905 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich am Rhein.)

Patentspruch: Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser, darin bestehend, daß man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. das aus ihr durch Kohlensäureabspaltung entstandene Oxythionaphthen auf der Faser mit Oxydationsmitteln behandelt. —

Die Carbonsäure hat wahrscheinlich die Formel



bzw.



Die Oxydation kann in der Weise erfolgen, daß das Oxydationsmittel gleichzeitig auf die Faser gebracht und dann mit Säuren behandelt wird, oder daß die aufgebrauchte Carbonsäure bzw. das Oxythionaphthen auf der Faser nachoxydiert wird, oder daß man die Säure bzw. das Oxythionaphthen auf die mit einem oxydierenden Mittel versehene Faser einwirken läßt. Bisweilen bildet sich nicht direkt der rote Farbstoff, sondern ein blau gefärbter Zwischenkörper, der erst bei weiterer Oxydation den sehr echten roten Farbstoff ergibt.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle. (Nr. 185 277. Kl. 8m. Vom 12./3. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle, darin bestehend, daß man den Disazofarbstoff aus o-o-Diaminophenolsulfosäure und 2 Mol. β -Naphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säureviolette (Sulfosäuren alkylierter und benzyliert oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert. —

Bisher konnten die Triphenylmethanfarbstoffe nur in geringen Mengen zum Nuancieren verwendet werden, wobei sich aber bereits ihre relativ geringe Lichtechtheit unangenehm bemerkbar machte. Dies tritt bei vorliegendem Verfahren selbst bei Zusätzen von bis zu 50% Triphenylmethanfarbstoff nicht ein, ohne daß eine Erklärung dafür gegeben werden könnte.

Karsten.

Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. (Nr. 183 553. Kl. 8m. Vom 10./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Main.)

Patentspruch: Verfahren zum Färben pflanzlicher Fasern, Gespinste, Gewebe u. dgl. mit Küpenfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Waren auf geeigneten maschinellen Vorrichtungen mit solchen Klotzflüssigkeiten heiß imprägniert werden,

welche neben den Leukoverbindungen der Farbstoffe Glucose und eine solche Menge starker Alkalilauge enthalten, daß die Lauge in wässriger Lösung mercerisierend wirken würde. —

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren zum Klotzen von Küpenfarbstoffen, insbesondere von Indigo, geben keine befriedigenden Resultate. Selbst das beste derartige Verfahren, bei welchem Zinn-oxydulsalze und starke Natronlauge verwendet werden (franz. Patent 331 260), hat den Nachteil, daß die starke Natronlauge mercerisierend wirkt und die in den Geweben niedergeschlagene Zinnsäure diesen einen harten Griff gibt. Der Zusatz von Traubenzucker bei dem vorliegenden Verfahren verhindert die Mercerisierung trotz des starken Laugengehaltes und auch die Blumenbildung. Gleichzeitig dient der Traubenzucker bei Indigo und Schwefelfarbstoffen als Reduktionsmittel, während bei Indanthren, Flavanthren u. dgl. bei stärkeren Färbungen noch Hydrosulfit zur Herstellung der Leukoverbindungen benutzt werden muß. Nach dem Klotzen wird durch Wasser gezogen, wobei dann die Oxydation eintritt.

Karsten.

Verbesserung bei der Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsuperoxyd. (Nr. 185 688. Kl. 8m. Vom 6./3. 1902 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentspruch: Bei dem Verfahren der Entwicklung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsuperoxyd die Anwendung eines Zusatzes von essigsaurem Ammonium zu dem Entwicklungsbade. —

Bei der bisherigen Art der Entwicklung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsuperoxyd mußte Alkali zugesetzt werden. Bei dessen Ersatz durch Ammoniumacetat nach vorliegendem Verfahren werden lebhaftere und intensivere Färbungen erhalten, weil das Wasserstoffsuperoxyd hierbei haltbarer ist als bei Gegenwart von Alkali.

Karsten.

Verfahren zum Anilinschwarzfärben. (Nr. 181 174. Kl. 8m. Vom 31./7. 1904 ab. Charles Emile Wild in Lansdowne [Delaware, V. St. A.]

Patentsprüche: 1. Verfahren zum Anilinschwarzfärben mittels Färbebäder, die Chlorate, Metallsalze, essigsaure Salze und Chlorammonium enthalten, sowie mit Entwicklung des Schwarz im Luftstrom, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Bädern, welche die Acetate und Chlorammonium in einem Überschuß über die übliche Menge, der bis zum Zweifachen derselben steigen kann, enthalten, behandelte und sodann mittels offenen Luftstromes vorgetrocknete Färbegut zur Entwicklung des Schwarz mit einem unter Abschluß der Außenluft zirkulierenden Luftstromen nachbehandelt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vortrocknung bei einer Temperatur von ungefähr 39—40° und die Entwicklung bei einer Temperatur von etwa 26—37° vornimmt. —

Diese neuartige Behandlung bei der Entwicklung hat die Wirkung, daß einerseits die sekundär und intermediär entwickelten Gase (Chlor), indem sie strömend immer und immer wieder mit der Faser in Berührung gebracht werden, ihre Wirkung in gründlicher Weise ausüben können und voll ausgenutzt werden, während andererseits das

Haftenbleiben der Säuredämpfe, welches die Faser morsch macht, durchaus beseitigt ist, wobei der geringe Einfluß, den sie ausüben können, ferner noch durch die niedere Temperatur vermindert wird, bei welcher die Entwicklung durchgeführt wird.

Oettinger.

Verfahren zum Färben von Haaren. (Nr. 185 041. Kl. 8m. Vom 5./5. 1906 ab. A.-G. für Anilin-fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patente 178 295 vom 22./12. 1905; siehe diese Z. 20, 1205 [1907].)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 178 295 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die nach dem genannten Verfahren erhaltenen Haarfärbungen zwecks Vertiefung der Nuance mit Eisensalzen behandelt. —

Die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltenen rötlichbraunen Färbungen werden durch das vorliegende Verfahren in Dunkelbraun bis Braunschwarz übergeführt. Das Verfahren kann sowohl zum Färben des menschlichen als des tierischen Haares benutzt werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparates zum Schwarzfärben tierischer Fasern. (Nr. 183 626. Kl. 8m. Vom 19./10. 1905 ab. Dr. Carl Feurstein in Crefeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparates zum Schwarzfärben tierischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Dinitrosoresorcin, Glycerin und den Disazofarbstoff aus Aminosalicylsäure-azo- α -naphthylamin und α -Naphtholsulfosäure NW (Diamantschwarz) innig miteinander vermischt. —

Der Zusatz von Glycerin ermöglicht die gleichzeitige Verwendung des Dinitrosoresorcins und des Diamantschwarz, die bisher nicht möglich war, weil ohne den Zusatz die beiden Körper beim Eintauchen der eisengebeizten Faser in das heiße Färbebad eine Verbindung eingehen, die sich ausscheidet und nicht mitfärbt, und weil außerdem das Dinitrosoresorcin sonst zu schwer löslich ist.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung zwei- oder mehrfarbiger Effekte in im Stück gefärbten Geweben. (Nr. 182 043. Kl. 8m. Vom 16./7. 1905 ab. Otto Budde & Co. in Barmen.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung zwei- oder mehrfarbiger Effekte in im Stück gefärbten Geweben, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Garnes vor dem Verweben mit einem auf der Faser unlöslich fixierten, schweflige Säure zu hydroschwefliger Säure reduzierenden Metallstaub versehen wird, worauf das Gewebe mit einem durch Hydrosulfit reduzierbaren, aber gegen schweflige Säure beständigen Farbstoff ausgefärbt und durch schweflige Säure gezogen wird, zum Zwecke, die Farbe des imprägnierten Garnes durch das sich bildende Hydrosulfit zu reduzieren.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Garn vor dem Imprägnieren mit Metallpulvern mit einem durch Hydrosulfit nicht reduzierbaren Farbstoff angefärbt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Färbung von halbwollenen Geweben die Baumwollkette mit einem durch Hydrosulfit reduzierbaren Azofarbstoff eingefärbt und nach dem Weiß-

ätzen des präparierten Baumwollgarnes der Kette die Wolle mit nur auf Wolle ziehendem Farbstoff ausgefärbt wird. —

Ein Vorzug des Verfahrens zeigt sich u. a. darin, daß das Resultat durch die notwendigen Manipulationen der Vorappretur, wie Sengen, Crabben, Dämpfen, Kochen usw., in keiner Weise beeinflusst wird.

Oettinger.

Verfahren zum Hervorrufen dunkler Farbentöne aus der Grundfarbe bei gemusterten Buntpapieren. (Nr. 185 836. Kl. 8m. Vom 16./3. 1902 ab. Reinhard Schmiedel in Dresden-A.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Hervorrufen dunkler Farbentöne aus der Grundfarbe bei der Herstellung von gemusterten Buntpapieren, dadurch gekennzeichnet, daß auf die im Farbenton zu verdunkelnden Stellen des mit der Grundfarbe versehenen Papiers eine in kurzer Zeit vollständig trocknende Flüssigkeit aufgetragen wird, die in der Hauptsache aus einer dünnen Harzlösung besteht.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Zusatz einer geringen Menge Glycerin zu der Harzlösung, zum Zweck, nur die Entstehung von Glanz an den mit der Harzlösung bedeckten Stellen zu verhüten, ohne auf dem Papier bereits vorhandenen Glanz abzuschwächen oder zu vernichten. —

Zur Erzielung des gewünschten Resultates mußte bisher Farbe oder Pflanzenleim aufgetragen werden, wobei es schwierig war, den richtigen Farbenton zu treffen. Bei Verwendung von Pflanzenleim treten außerdem Tonverschiebungen auf, und außerdem wurde durch den Alkaligehalt des Pflanzenleims nach einiger Zeit die Farbe verändert. Nach vorliegendem Verfahren kann dagegen auf allen in der Tapetenfabrikation verwendeten Stoffen gearbeitet werden, und es können beliebige Flächen von der vollen Papierbreite bis zum feinsten Effekt hergestellt werden, ohne daß der Ton unrein wird und bei größeren Flächen Glanz zeigt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfit ätzbaren Färbungen. (Nr. 183 668. Kl. 8n. Vom 14./2. 1906 ab. Paul Ribbert in Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg. Zusatz zum Patente 176 426 vom 6./7. 1905; siehe diese Z. 20, 1205 [1907].)

Patentanspruch: Das Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfit ätzbaren Färbungen nach Patent 176 426 dahin weiter ausgebildet, daß die Schwermetallsalze der Aldehydsulfoxy Säuren in Verbindung mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ammoniumsalze unter Hinzufügung saurer Körper, wie Aluminiumsulfat, organische Säuren, saure Salze oder Schwefel zur Anwendung gelangen. —

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes, bei welchem als Ätzreserven Hydrosulfite angewendet werden, die gleichzeitig gegen den überzudruckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze enthalten, hat sich gezeigt, daß solche Reserven, die keine Bleisalze enthalten, nicht so gut wirken wie Bleisalzätzreserven. Infolgedessen war es schwierig, bleifreie Ätzreserven für Weiß herzustellen, wenn gleichzeitig daneben gelbe Ätzeffekte durch

Fällung des Bleipapps mittels Chromsäure erzeugt werden sollten. Nach vorliegendem Verfahren erhält man sehr wirksame Ätzreserven. Man kann die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure mit anderen die Küpenfarbstoffe reservierenden Körpern kombinieren die bei den Alkalisalzen der Aldehydsulfoxylsäure nicht benutzt werden können, weil die Alkaliverbindungen dadurch zersetzt werden, z. B. organische Säuren und die übrigen im Anspruch genannten. Die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure ätzen ebensogut wie die Alkalisalze, wenn sie in der Druckfarbe hergestellt sind.

Karsten.

Verfahren zum Ätzen gefärbter Böden. (Nr. 184 381.

Kl. 8n. Vom 1./3. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden, darin bestehend, daß man Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, ev. in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Salze organischer Ammoniumverbindungen bzw. freie Ammoniumbasen enthalten, wobei die Salze der Ammoniumverbindungen, sofern sie selbst Farbstoffe sind, nicht gleichzeitig auch zur Illumination dienen sollen. —

Durch die angegebenen Zusätze werden, ebenso wie durch die Zusätze von Metallsalzen usw. nach Pat. 167 530¹⁾, 172 675²⁾ und 172 676³⁾, Ätzungen auf sehr widerstandsfähigen Farbstoffen ermöglicht. In der Patentschrift ist eine große Reihe geeigneter Ammoniumverbindungen genannt. Der Zusatz kann entweder zur Ätzpaste erfolgen, oder man kann zuerst mit den Verbindungen klotzen und alsdann mit den gewöhnlichen Pasten ätzen. Es genügen schon sehr geringe Mengen von Zusätzen. Gegenüber den Verfahren der beiden erstgenannten Patente hat das Verfahren den Vorzug, daß kein Alkalizusatz notwendig ist, so daß auch Bunteffekte mit basischen Farbstoffen erzeugt werden können. Dies ist allerdings auch nach Patent 172 676 möglich, doch muß dabei schließlich abgesäuert werden, was hier in Wegfall kommt, so daß die Effekte nicht dadurch leiden können.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen

Derivaten der Formaldehydsulfoxylsäure. (Nr. 185 689. Kl. 12q. Vom 23./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung stick-

stoffhaltiger Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man auf deren Salze Ammoniak oder organische Aminoverbindungen einwirken läßt. —

Die Ausgangsmaterialien werden nach Patent 165 807¹⁾ und 168 729²⁾ erhalten. Die neuen Produkte besitzen ein starkes Reduktionsvermögen und sollen im Zeugdruck verwendet werden. Sie reduzieren Indigocarmin erst in der Wärme, bei Anwendung von Mineralsäuren dagegen zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Karsten.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

(Nr. 184 200. Kl. 8n. Vom 29./4. 1902 ab. Chemische Fabriken vorm. Weilerter Meer, Uerdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man den schwefelalkalifreien Farbstoff mit normalen kohlen-sauren Alkalien oder Ätzalkalien und einem geeigneten Verdickungsmittel mit oder, falls der Farbstoff selbst genügende Mengen freien Schwefels enthält, ohne weiteren Zusatz von fein verteiltem Schwefel aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt. —

Bei den bisherigen Versuchen, mit Schwefelfarbstoffen zu drucken, trat der Übelstand auf, daß die Kupferwalzen bei tiefen Tönen durch das zum Lösen nötige Schwefelalkali stark angegriffen wurden, während ohne Schwefelalkali nur helle Töne erzielbar waren. Bei vorliegendem Verfahren wird das Schwefelalkali erst während des Dämpfprozesses erzeugt und kann nicht schädlich wirken.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung licht- und wasserechter Papierfärbungen. (Nr. 186 689. Kl. 8m. Vom 15./10. 1905 ab. Dr. Carl Schwalbe in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung licht- und wasserechter gefärbter Papiere, darin bestehend, daß man die Papierbahn mit einer Schwefelfarben neben Schwefelnatrium enthaltenden Farbstofflotte färbt. —

Die mittels Schwefelfarbe gefärbten Papiere zeichnen sich im Gegensatz zu den mit Anilinfarben gefärbten neben großer Lichtbeständigkeit durch ihre große Wasserechtheit aus. Zur Färbung verwendet man 1—4%ige Lösungen der Schwefelfarben. Der Schwefelnatriumzusatz richtet sich nach der Natur des Schwefelfarbstoffes. Die Färbungen können mit Hilfe der gebräuchlichen Färbemaschinen bewerkstelligt werden.

Wiegand.

¹⁾ S. diese Z. 19, 1816 (1906).

²⁾ S. diese Z. 20, 371 (1907).

¹⁾ S. diese Z. 19, 1060 (1906). ²⁾ S. diese Z. 19, 1780 (1906).

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handels-rundschau.

Zur Kupferkrise. Es wird vielfach geglaubt, daß der Preisfall des Kupfers von 115 auf 69 Pfd. Sterl. per Tonne auf Machinationen der Spekulanten zurückzuführen sei. Es ist unleugbar, daß auf den

verschiedenen Märkten große Transaktionen in Kupferaktien stattgefunden haben. Einige kleine Schwankungen im Preise des Kupfers gaben Spekulanten Gelegenheit, ihren Kupferbesitz loszuschlagen. Während in Europa eine gute Meinung über den Kupferpreis verbreitet wurde, fielen die Kupferpreise auf dem amerikanischen Markte täglich.