

heben. Steinkohlenteer lieferten früher nur die Gasfabriken. Als dieselben aber zwecks höherer Ausbeute mit höheren Temperaturen zu arbeiten begannen, geriet die Farbenindustrie wegen Teermangels in Verlegenheit. Hilfe brachten die Kokeereien. Die Arbeitsmethoden wurden verbessert, Kolonnenapparate, Filterpressen, Vakuumapparate eingeführt, so daß es gelang, aus dem Teer alle notwendigen Stoffe zu isolieren. Der größte Fortschritt zeigt sich in der Farbenindustrie. Man begann immer mehr von der empirischen Arbeitsform zur Synthese überzugehen; die Industrie des Alizarins bietet ein markantes Beispiel. An den Azofarbstoffen ist zu erkennen, daß der Chemiker auch technische Prozesse quantitativ ausgestalten kann. Die Phthaleine stellen die beständigsten und schönsten Farbstoffe dar. Die Untersuchung des Rosanilins wirkte befruchtend auf die Entwicklung anderer Triphenylmethanfarbstoffe. Die substantiven Azofarbstoffe und Schwefelfarbstoffe brachten der Zeugdruckerei neuen Aufschwung. Die Indanthren-

farbstoffe zeichnen sich durch besonders klare Nuancen aus. Über allen thront die Indigosynthese.

Fast eben so große Resultate wurden bei der Darstellung synthetischer Heilmittel erzielt. Besonders bemerkenswert ist hier der Übergang von komplizierten unzweckmäßigen zu einfachen zweckmäßigen. Nicht zu vergessen ist die Präparatenindustrie, namentlich die photographische. Die 1867 noch ganz unerforschte Chemie der Riechstoffe hat sich in großem Stile, besonders mittels der Synthese, entwickelt. Die Auffindung und Darstellung von Sicherheitssprengstoffen ist das Zeichen, unter dem die Sprengstoffindustrie emporgeblüht ist.

Beschränkte sich früher die chemische Industrie darauf, vorhandene Naturprodukte umzugestalten und zu gewinnen, so ist es ihr heute gelungen, mit Hilfe der synthetischen Methoden, nachzuahmen, ja sogar, wie die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs zeigt, ein wertvolles neues Produkt zu gewinnen, welches die Erde zu größerer Fruchtbarkeit zwingt.

## Referate.

### II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.** (Nr. 181 783. Kl. 22a. Vom 26./4. 1906 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Aminobenzimidazolen oder von deren im heterocyclischen Ring am Kohlenstoff durch Alkyl substituierten Derivaten mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt. —

Die neuen Farbstoffe sind besonders geeignet zum Färben von Leder, Papier, Stroh und Jute. *Oettinger.*

**Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o, o-Diaminophenol-p-sulfosäure.** (Nr. 182 853. Kl. 22a. Vom 29./4. 1905 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o, o-Diaminophenol-p-sulfosäure, darin bestehend, daß man die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure nach erfolgter Reduktion diazotiert, hierauf durch Erwärmen auf mittlere Temperatur verseift und mit einem Chromogen kombiniert. —

Während sich die o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure mit Eisen und Säuren nicht reduzieren läßt, gelingt die Reduktion des Acetylderivates glatt. Die aus dem Reduktionsprodukt erhaltene Diazoverbindung wird durch die Erhitzung mit Säuren überraschenderweise lediglich verseift, ohne daß die Diazogruppe angegriffen wird. Gegenüber der Herstellung der Farbstoffe durch Reduktion von o-Nitro-o-oxazofarbstoffen hat das Verfahren den Vorzug, daß bei letzterem Verfahren die Reduktion nicht glatt verläuft und auch sehr umständlich ist, da zu ihrer Ausführung bei niedriger Temperatur große Mengen Schwefelnatrium erforder-

lich sind und der Farbstoff erst vom Schwefel befreit werden muß. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe.** (Nr. 187 149. Kl. 22a. Vom 6./7. 1906 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man diazotierte Aminobenzylalkylamine mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. —

Von den Farbstoffen aus der gleichen Diazoverbindung und Phenolen oder Aminen (Patent 70 678; s. diese Z. 6, 548 [1893]) unterscheiden sich die vorliegenden durch ihre Nuance, die auch gegenüber dem gelben Farbstoff des älteren Verfahrens wesentlich grünstichiger und bedeutend leuchtender ist, insbesondere aber durch ihre Affinität zu tannierter Baumwolle und Leder. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.** (Nr. 183 331. Kl. 22a. Vom 1./7. 1904 ab. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel. Zusatz zum Patente 181 326 vom 10./5. 1904; siehe diese Z. 20, 1379 [1907].)

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes 181 326 zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der darin genannten Azofarbstoffkomponenten m-Aminophenole und m-Diamine mit 1-Diazo-2-naphthol-sulfosäuren oder Sulfosäuren des Naphthalin-1-2-diazooxydes in der nach dem Verfahren des Patentes 171 024 (s. diese Z. 20, 467 [1907]) erhältlichen Form kombiniert. —

Die Kuppelung mit den Diaminen tritt leicht in essigsaurer oder neutraler Lösung ein, mit Aminophenolen am zweckmäßigsten in Gegenwart von Ätzkalk. Die Farbstoffe färben Wolle aus essigsaurem Bade ziegelrot bis dunkelbraunviolett. Beim Nachchromieren werden violette bis grün-

schwarze licht-, walk- und pottingechte, beim Nachkupfern bräunlich- bis schwarzviolette Färbungen von sehr guter Lichtechtheit erhalten. Eine größere Anzahl von Farbstoffen ist näher beschrieben.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 184 689. Kl. 22a. Vom 28./9. 1905 ab. Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brünning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 175 827 vom 11./7. 1905; siehe diese Z. **20**, 763 [1907].)

**Patentanspruch:** Neuerung in dem durch Patent 175 827 geschützten Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man in Anwesenheit von Kalkhydrat an Stelle der in dem Patent 175 827 bezeichneten Aminophenole solche diazotierte Nitro-o-aminophenole, die zugleich Paranitranilinderivate sind, mit 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure umsetzt. —

Die Diazoverbindungen der Nitroaminophenole der im Anspruch bezeichneten Art, wie z. B. Nitroaminophenol  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 = 1, 2, 4$ , Nitroaminokresol  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 = 1, 2, 4, 5$ , Nitrochloraminophenol

$\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl} = 1, 2, 4, 5$ ,

Nitroaminooxybenzoesäure

$\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH} = 1, 2, 4, 5$ ,

lassen sich zwar auch in sodaalkalischer oder ätzalkalischer Lösung kombinieren, die Ausbeute an Farbstoff und dessen Reinheit ist jedoch geringer als bei Anwendung von Kalkhydrat. Die Oxy-pnitranilinderivate können durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden o-Aminophenole, Nitrieren der Carbonsäureverbindungen und Erhitzen mit verseifenden Mitteln dargestellt werden. Das bereits bekannte Nitroaminophenol  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 = 1, 2, 4$  (Patent 165 650) liefert einen Farbstoff, der chromierte Wolle grünstichig blau färbt, der Farbstoff aus Nitrochloraminophenol

$\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl} = 1, 2, 4, 5$

färbt chromierte Wolle grünstichig blau, der aus 5-Nitro-2-amino-p-kresol liefert sehr echte, grünblaue Töne, der aus Nitroaminooxybenzoesäure

$\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH} = 1, 2, 4, 5$

färbt gechromte Wolle dunkelblau. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.** (Nr. 181 714. Kl. 22a. Vom 28./12. 1904 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der im Hydroxyl acylylierten 1:2-Aminonaphtholsulfosäuren mit Aminen und Phenolen kombiniert und darauf die Acylylgruppen abspaltet. —

Beispiel: 32 kg des sauren Natriumsalzes der 1:2-Aminonaphthol-4:6-disulfosäure werden mittels 28 kg Natronlauge gelöst, bei  $-4^\circ$  mit 11 kg Essigsäureanhydrid behandelt, hierauf 7 kg Natriumnitrit eingerührt und mit 40 kg Salzsäure angesäuert. Die resultierende gelbe Diazolösung wird sofort mit 14 kg  $\beta$ -Naphthol, gelöst in der nötigen Menge Natronlauge, unter Zusatz von 40 kg Soda vermischt. Der anfangs bläuhrote Farbstoff geht allmählich, rascher beim Erwärmen auf  $40-50^\circ$ , in einen blauen, beim Ansäuern violettrot werdenden Farbstoff über, welcher durch Aus-

salzen isoliert wird. Derselbe färbt Wolle in granat-roten Tönen, die beim Nachchromieren in Blauschwarz übergehen.

Oettinger.

**Desgleichen.** (Nr. 182 852. Kl. 22a. Vom 14./7. 1904 ab. Anilinfarben- und Extraktfabriken vormals Joh. Rud. Geigy in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bzw. nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure und 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure (bzw. deren Anhydride) in der nach dem Verfahren der Patentschrift 171 024 (siehe diese Z. **20**, 467 [1907]) erhältlichen Form mit Naphtholen deren Monosulfo- und Carbonsäuren, Aminonaphtholen und Sulfosäuren derselben m-Aminophenolen und m-Diaminen kombiniert, jedoch unter Ausschluß der durch die Patente 145 906 bzw. 148 881 (siehe diese Z. **17**, 472 [1904]) bereits geschützten Kombinationen von 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol und 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure. —

Einige der Farbstoffe sind durch Lichtechtheit und prachtvoll blaue Nuance ihrer gekupferten Färbungen ausgezeichnet. Eine große Anzahl von Kombinationen ist in der Patentschrift beschrieben.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 186 655. Kl. 22a. Vom 21./12. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

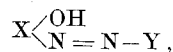
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenols mit den Sulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline, Aminonaphthole und deren Substitutionsprodukten vereinigt.

Das 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol entsteht bei der Nitrierung des 4-Chlor-2-aminophenols neben der bekannten 6-Nitroverbindung und läßt sich in einheitlicher Form durch Nitrieren der Äthenylverbindung des 4-Chlor-2-aminophenols und Verseifen des Nitroproduktes erhalten. Die Farbstoffe besitzen klarere und blauere Nuancen als die entsprechenden aus 5-Nitro-2-aminophenol (engl. Pat. 7910 A von 1905) und diejenigen aus 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol (Pat. 153 297; diese Z. **17**, 1731 [1904]) und franz. Patent 300 275). Insbesondere liefert der mittels 1-Naphthol-4-sulfosäure erhaltene Farbstoff beim Nachchromieren ein lebhaftes Marineblau. Die Kuppelung verläuft sehr glatt im Gegensatz zu dem Verfahren des erwähnten englischen Patentes.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die Alkoxygruppe enthalten.** (Nr. 181 782. Kl. 22a. Vom 27./3. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die Alkoxygruppe enthalten, darin bestehend, daß man Dioxyazofarbstoffe vom Typus



worin Y den Rest des  $\beta$ -Naphthols bzw. einer Mono-, Di-, oder Trisulfosäure dieses Körpers darstellt, mit Alkylierungsmitteln behandelt. —

Das neue Verfahren ermöglicht die Darstel-

lung einer großen Anzahl bekannter, aber trotz ihrer wertvollen Eigenschaften infolge der schwierigen Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials technisch nicht verwertbarer Farbstoffe; dies gilt beispielsweise von den Farbstoffen, die sich von den Sulfoderivaten des 1-Amino-2-alkylnaphthols ableiten. — Andererseits gestattet das Verfahren die Darstellung vieler Produkte, welche bisher überhaupt nicht erhältlich waren, weil die entsprechende zu diazotierende Aminoverbindung nicht zugänglich ist.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe.** (Nr. 185 547. Kl. 22b. Vom 12./4. 1906 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von grünen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Arylsulfosäureester des Salicylaldehyds bzw. seiner Homologen mit Alkylbenzylaminisulfosäuren kondensiert und die so erhaltenen Leukosulfosäuren oxydiert. —

Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung des Arylsulfochlorids auf eine wässrige Lösung der Natriumverbindung des betreffenden Oxyaldehyds erhalten. Die Farbstoffe färben Wolle in reinen grünen Tönen von guter Waschechtheit.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren.** (Nr. 184 477. Kl. 12q. Vom 12./1. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren, darin bestehend, daß man 1, 2-Aminonaphtholdi- und trisulfosäuren in verd. wässriger Lösung bei niedriger Temperatur mit salpetrigsauren Salzen in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt. —

Während nach Witt (Berl. Berichte 21, 3475 [1888]) die 1, 2-Aminonaphtholsulfosäuren nach den üblichen Verfahren nicht diazotierbar sind und nach Patent 155 083 (s. diese Z. 18, 113 [1905]) aus 1, 2-Aminonaphtholmonosulfosäuren mittels organischer Säuren und Natriumnitrit Diazoverbindungen ebenfalls nicht vollständig glatt gebildet werden, verläuft bei vorliegendem Verfahren die Diazotierung ziemlich befriedigend, wenn auch die Diazoverbindungen nicht isoliert werden können. Wegen der großen Verdünnung der Lösungen und der geringen Kuppelungsenergie der Diazoverbindungen ist man in der Wahl der Komponente für die Farbstoffherstellung etwas beschränkt.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazoldisulfosäure.** (Nr. 186 883. Kl. 12p. Vom 25./11. 1905 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazoldisulfosäure, darin bestehend, daß man die 3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure in der Wärme mit rauchender Schwefelsäure behandelt. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Reduktion der Benzylidenverbindung aus m-Nitrobenzaldehyd und einem von 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure abgeleiteten o-Aminoazofarbstoff erhalten. Die neue Säure liefert mit Diazoverbindungen klare,

leicht lösliche substantive Farbstoffe von hervorragender Säureechtheit.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke.**

(Nr. 186 257. Kl. 22f. Vom 21./2. 1904 ab.

A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke aus dem Farbstoff, welcher durch Kombination der Diazoverbindung der m-Chloranilinsulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisalze des genannten Farbstoffes in wässriger Lösung mit Metallsalzen, Metalloxyden oder -hydroxyden umgesetzt werden. —

Die Farblacke besitzen eine klare, leuchtende Nuance und sind durch vollständige Unlöslichkeit in Wasser und Öl, sowie hohe Lichtechtheit ausgezeichnet. Sie sind klarer als die bisher darstellbaren und besonders für Steindruck geeignet. Ein weiterer Vorzug ist, daß man mit den einheitlichen Farbstoffen bessere Resultate erhält als mit Mischungen, wie sie bisher angewendet werden mußten.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe.**

(Nr. 184 661. Kl. 22c. Vom 2./3. 1906 ab.

Leopold Casella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung blauer Wollfarbstoffe, darin bestehend, daß man die 1,3-Diarylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure zusammen mit p-Diaminodiphenylamin-o-sulfosäure oder p-Diaminophenyltoluylamin-o-sulfosäure oder mit einer Monoacylverbindung dieser Diaminosäuren durch Oxydation in Azoniumfarbstoffe bzw. deren Acylylverbindungen überführt und letztere dann verseift. —

Die Farbstoffe sind grünlichblau und durch hervorragende Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. Die Möglichkeit der gemeinschaftlichen Oxydation war nicht vorauszusehen, weil Diaminodiphenylamin und Acetdiaminodiphenylamin für sich nicht reaktionsfähige Indamine liefern.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 185 986. Kl. 22c. Vom 15./11. 1904 ab.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß p-Nitroso-p-acetyl (formyl) aminodiphenylamin oder dessen Sulfosäuren mit den Sulfosäuren des unsymmetrischen Diaryl-1,3-naphthylendiamins kondensiert und die Kondensationsprodukte nach oder auch ohne weitere Sulfierung verseift werden. —

Die zunächst erhaltenen Kondensationsprodukte sind zum Teil unmittelbar, zum Teil nach Einführung von Sulfgruppen als blaue Wollfarbstoffe verwendbar. Die Verseifungsprodukte bilden sehr wertvolle licht- und walkechte blaue Wollfarbstoffe. Von Diaryl-1,3-naphthylendiaminsulfosäuren kommen vor allem die 6- und 7-Monosulfosäure und die 6,8-Disulfosäure zur Verwendung.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten.**

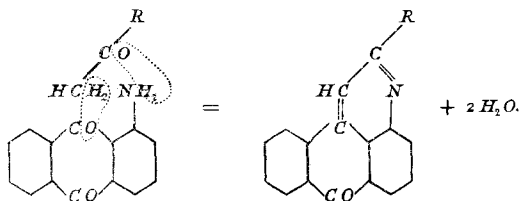
(Nr. 185 548. Kl. 22b. Vom 26./6. 1906 ab.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Anthracenderivaten, darin bestehend, daß man  $\alpha$ -Aminoanthrachinone in Gegenwart von Alkalien

mit Ketonen vom Typus  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$  behandelt. —

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung



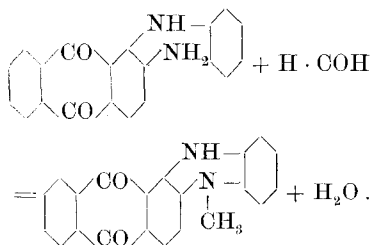
Die neuen Produkte sind teils Farbstoffe, teils Ausgangsmaterialien für solche. Es sind eine Reihe von Produkten beschrieben, darunter eingebrauner Farbstoff für mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle aus 1,4-Diaminoanthrachinon und ein brauner Farbstoff für ungebeizte Wolle aus 1,5-Diaminoanthrachinondisulfosäure.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.** (Nr. 184 391. Kl. 22b. Vom 21./12. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man auf o-Aminoarylidanthrachinone Aldehyde einwirken läßt. —

Die erhaltenen Produkte sind wahrscheinlich Azine. Die Reaktion verläuft beispielsweise nach folgender Gleichung:



Durch Sulfonierung erhält man aus den Produkten Farbstoffe, welche Wolle in klaren echten blauen bis grünen Tönen anfärben.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.** (Nr. 185 221. Kl. 22b. Vom 29./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 172 609 vom 26./3. 1904; siehe diese Z. 20, 335 [1907].)

**Patentspruch:** Abänderung des Verfahrens nach Patent 172 609, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kondensationsprodukte aus Aminoanthrachinon und Glycerin hier die nach dem Verfahren des Patentes 176 018 (s. diese Z. 20, 767 [1907]) darstellbaren Kondensationsprodukte aus Anthrachinonderivaten und Glycerin mit kautischen Alkalien verschmilzt. —

Die Produkte sind, ebenso wie die nach dem Hauptpatent aus den Kondensationsprodukten von Aminoanthrachinonderivaten mit Glycerin erhaltenen, Küpenfarbstoffe, welche auf vegetabilischer Faser eine rotviolette Färbung liefern, die beim Waschen blaustichig violett wird. Die Färbungen sind äußerst chlorecht.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 185 222. Kl. 22b. Vom 12./10. 1904 ab.

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren der Patente 172 609 und 185 221 (siehe diese Z. 20, 335 [1907]) erhältlichen Farbstoffe mit Nitrierungsmitteln behandelt und dann ev. noch reduziert. —

Die Farbstoffe färben vegetabilische Faser aus der Küpe in olivengrünen bis blaugrünen Tönen. Je energischer das Nitrierungsmittel einwirkt, um so mehr wird die Nuance von Blaugrün nach Gelbgrün verschoben.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 185 223. Kl. 22b. Vom 18./12. 1904 ab. Zusatz zum Zusatzpatente 185 221 vom 29./6. 1904; siehe obiges Referat.

**Patentspruch:** Abänderung des Verfahrens des Patentes 185 221 (Zusatz zum Patente 172 609; s. diese Z. 20, 335 [1907]), darin bestehend, daß man an Stelle der dort benutzten Kondensationsprodukte aus Anthrachinonderivaten und Glycerin hier die gemäß dem Verfahren des Patentes 181 176 aus Naphthanthrachinon bzw. dessen Hydroverbindungen und Glycerin erhältlichen Kondensationsprodukte mit kautischen Alkalien behandelt. —

Die Farbstoffe sind ebenso wie die des Hauptpatentes und des ersten Zusatzpatentes Küpenfarbstoffe, die Baumwolle in blauen bis grünblauen Tönen färben.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 186 596. Kl. 22b. Vom 13./4. 1906 ab.

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 175 067 (s. diese Z. 20, 332 [1907]) erhältlichen Produkte mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. —

Die neuen Produkte färben Baumwolle in der Küpe rotstichiger als die nach Patent 175 067 aus 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivaten durch Erhitzen oder mittels wasserentziehender Mittel erhaltenen. Die Färbung aus der Küpe ist zunächst lebhaft blaurot, wird aber beim Waschen leuchtend orangerot. Die Produkte sind von dem nach dem französischen Patent 357 239 aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl erhältlichen verschieden, da letzteres sich in der Nuance von den nicht chlorierten Farbstoffen nicht wesentlich unterscheidet.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.** (Nr. 181 879. Kl. 22b. Vom 21./3. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 172 464 vom 1./3. 1903; siehe diese Z. 20, 333 [1907].)

**Patentsprüche:** 1. Abänderung des durch Patent 172 464 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der daselbst verwendeten  $\alpha$ -Polyaminoanthrachinone hier die entsprechenden Polyoxyanthrachinone mit den Alkalisalzen der Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Zinnoxydul oder essigsaurem Zinnoxydul kondensiert.

2. Besondere Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des Gemisches der Polyoxyanthrachinone

mit Zinnoxidul die entsprechenden Leukoxy-anthrachinone verwendet. —

Bei Anwendung von Chinizarin bilden sich dieselben grünen Farbstoffe, die aus 1,4-Diamino-anthrachinon bzw. 1,4-Aminoxyanthrachinon erhalten werden. Als Zwischenprodukte entstehen violette Farbstoffe mit noch einer Hydroxylgruppe. Bei Verwendung von Leuko-1,4,5,8-tetraoxy-anthrachinon (Patent 148 792, siehe diese Z. 17, 473 [1904]) erhält man blaue Farbstoffe, die sich als Diarylidiodioxyanthrachinone erwiesen haben und zum Teil mit den grünen Farbstoffen nach dem französischen Patent 338 566 isomer sind, die durch Sulfonieren der Kondensationsprodukte mit Aminen erhalten werden. Ein solcher grüner Farbstoff wird bei vorliegendem Verfahren bei Anwendung der p-Toluidinsulfosäure,  $\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ , als Nebenprodukt und bei gewissen Bedingungen sogar als Hauptprodukt der Reaktion erhalten. Die grünen Farbstoffe dürften demnach Dioxyderivate des Chinizaringrüns sein, während die blauen die Arylidogruppen, auf beide Benzolkerne verteilt, wahrscheinlich in 1,5-Stellung enthalten. Von den aus Polyoxyanthrachinonen durch Erhitzen mit Natriumsalzen von Aminosulfosäuren in wässriger Lösung unter Druck erhaltenen Farbstoffen (französisches Patent 308 661, Zusatz vom 26./3. 1902) sind die vorliegenden Farbstoffe ganz verschieden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Alizarin.** (Nr. 186 526. Kl. 22b. Vom 23./2. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin, darin bestehend, daß man ersteres mit Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt. —

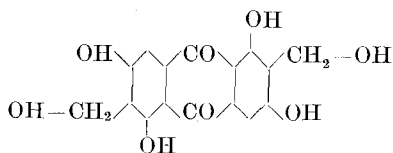
Die Bildung von Farbstoff bei Einwirkung von Alkali auf Anthrachinon ist zwar schon beobachtet worden. Es stand aber nicht fest, ob tatsächlich Alizarin vorläge. Das vorliegende Verfahren ist gegenüber den bisherigen eine große Vereinfachung, da die Umwandlung in die Sulfosäure umgangen wird. Das erhaltene Produkt ist sehr rein. Als Oxydationsmittel können u. a. Alkalichlorat, Alkalinitrat, Natriumchromat benutzt werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd.** (Nr. 184 768. Kl. 12q. Vom 26./5. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Anthrachryson und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf alkalische Anthrachrysonlösungen einwirken läßt. —

Das Produkt hat wahrscheinlich die Formel



Es ist unschmelzbar und unlöslich oder nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es

soll zur Herstellung anderer Anthrachinonverbindungen benutzt werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen.** (Nr. 184 807. Kl. 12q. Vom 26./5. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach dem Verfahren des Patentes 184 768 (siehe vorstehendes Referat) aus Anthrachryson und Formaldehyd in alkalischer Lösung erhaltliche Kondensationsprodukt mit Dialkylanilinen erhitzt. —

Das z. B. mittels Dimethylanilins erhaltene Derivat besitzt sowohl saure als basische Eigenschaften und schmilzt bei 272°. Das entsprechende Äthyl-derivat schmilzt bei 233° und ist im übrigen dem Methyl-derivat sehr ähnlich. Die Produkte sollen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer Anthrachinonderivate und Farbstoffe verwendet werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe.** (Nr. 184 808. Kl. 12q. Vom 26./5. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach dem Verfahren des Patentes 184 768<sup>1)</sup> aus Anthrachryson und Formaldehyd in alkalischer Lösung erhaltliche Kondensationsprodukt mit primären aromatischen Aminen der Benzolreihe erhitzt. —

Die Produkte sollen zur Herstellung anderer Anthrachinonderivate und Farbstoffe verwendet werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe.** (Nr. 186 636. Kl. 22b. Vom 11./7. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß 1-Aminoanthrachinon mit sauren Kondensationsmitteln mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln erhitzt wird. —

Die Bildung des Azinringes wird bereits durch verd. Säuren bewirkt. Der erhaltene Farbstoff stimmt mit dem nach Patent 135 407 dargestellten in seinen Eigenschaften überein.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 186 637. Kl. 22b. Vom 24./6. 1906 ab. Zusatz zum vorstehenden Referat.)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch das Patent 186 636 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der sauren Kondensationsmittel hier Metallsalze oder Gemische von Metallsalzen verwendet. —

Von Salzen können z. B. Kupfersulfat, Kupferchlorid, Ferrisulfat, Eisenchlorid, Chromalaun, Mercurisulfat, Vanadiumtetrachlorid, Strontiumnitrat, Kupferphosphat u. a. verwendet werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von alkylierten p-Diaminoanthrarufinen.** (Nr. 185 546. Kl. 22b. Vom 1./4. 1906 ab. Farbwerke vormals

<sup>1)</sup> Siehe obiges Referat.

Meister Lucius & Brüning in  
Höchst a. M.)

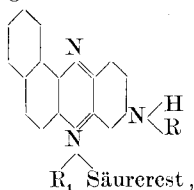
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von alkylierten p-Diaminoanthrarufinen, dadurch gekennzeichnet, daß man 4,8-Dihalogenanthrarufine mit Monoalkylaminen in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. metallischem Kupfer, behandelt.

Wenn die 4,8-Dihalogenanthrarufine nach den Verfahren der Patente 136777<sup>1)</sup> und 144634<sup>2)</sup> direkt oder in alkoholischer oder pyridinischer Lösung mit Mono- oder Dialkylaminen erhitzt werden, so findet im Gegensatz zu anderen Halogenanthrachinonen keine normale Alkylierung, sondern Bildung gelb gefärbter, alkalilunlöslicher Produkte statt. Nach vorliegendem Verfahren werden dagegen schon bei niedriger Temperatur alkylierte 4,8-Diaminoanthrarufine gebildet, die im wesentlichen dem methylierten Diaminoanthrarufin des Patentes 125 576 entsprechen. Durch Sulfonierung nach dem Verfahren des letzteren Patentes erhält man aus den neuen Alkylderivaten Sulfosäuren, die wertvolle Wollfarbstoffe sind.

Karsten.

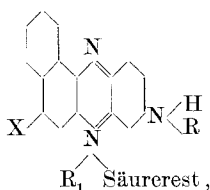
**Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe.** (Nr. 183 117. Kl. 22c. Vom 5./5. 1905 ab. Dr. F. K e h r m a n n in Genf.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche sich vom Naphthophenosafrafin ableiten, darin bestehend, daß man die Isorosinduline der allgemeinen Formel



in welcher R bzw.  $R_1$  beliebige fette oder aromatische Radikale bedeuten, mit Aminen behandelt. —

Der Eingriff des Amins an der mit X bezeichneten Stelle der Formel



war nicht ohne weiteres zu erwarten, da das in der Aminogruppe nicht substituierte Isorosindulin durch Amine nicht angegriffen wird, und die monoalkylierten Derivate den alkylfreien sehr viel näher stehen als den dialkylierten, bei denen die Reaktion bekannt ist. Die erhaltenen Farbstoffe liefern auf tannierter Baumwolle rote bis grünblaue Färbungen. Saure Wollfarbstoffe können entweder durch Sulfonieren oder unmittelbare Verwendung sulfonierter Ausgangsmaterialien erhalten werden. Einige Produkte sind näher beschrieben.

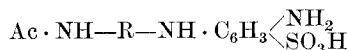
Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden Sulfosäuren der Safraninreihe.** (Nr. 186 597. Kl. 22c. Vom 24./3. 1906 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

<sup>1)</sup> S. diese Z. 15, 1199 (1902).

<sup>2)</sup> S. diese Z. 16, 898 (1903).

**Patentanspruch:** 1. Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden Sulfosäuren der Safraninreihe, darin bestehend, daß man acidylierte p-Diaminoarylphenylaminsulfosäuren der folgenden Konstitution:



mit Benzylalkylamininsulfosäuren zu Indaminen zusammen oxydiert und diese letzteren durch Einwirkung primärer aromatischer Basen und eines Oxydationsmittels in Safraninsulfosäuren überführt.

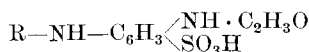
2. Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden Sulfosäuren der Safraninreihe, darin bestehend, daß man in den durch Anspruch 1 gekennzeichneten acidylierten Safraninsulfosäuren die Acidylgruppe abspaltet. —

Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf acidylierte p-Diamine oder durch Acidylieung des Reaktionsproduktes von Nitrochlorbenzolsulfosäure auf 1 Mol. p-Diamin und nachfolgende Reduktion der erhaltenen Nitrokörper dargestellt. Das Verfahren ist an mehreren Beispielen erläutert. Die verseiften Farbstoffe haben eine grünstichigere Nuance als die unverseiften.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe.** (Nr. 186 598. Kl. 22c. Vom 3./4. 1906 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Acidyl-para-monoaminoarylphenylaminsulfosäuren der folgenden Konstitution:



mit freier Parastellung mit Alkylbenzyl-para-phenylendiaminsulfosäuren zu Indaminen zusammen oxydiert und diese letzteren durch Einwirkung primärer aromatischer Basen und eines Oxydationsmittels in Safraninsulfosäuren überführt.

2. Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man in den nach Anspruch 1 erhältlichen acidylierten Safraninsulfosäuren die Acidylgruppe abspaltet. —

Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf primäre Amine mit freier p-Stellung, Reduktion der erhaltenen Nitrodiphenylaminsulfosäuren und Acidylieung der Reduktionsprodukte dargestellt. Die Farbstoffe unterscheiden sich von den nach Patent 186 597 (s. vorstehendes Referat) erhaltenen dadurch, daß die Benzolkerne, denen die Azingruppe gemeinsam ist, keine Sulfogruppe enthalten. Das Verfahren ist an mehreren Beispielen erläutert. Die verseiften Farbstoffe sind grünstichiger als die unverseiften.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlich-blauen Farbstoffen.** (Nr. 182 783. Kl. 22c. Vom 17./11. 1905 ab. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Basel [Schweiz] und Hünningen i. E. Zusatz zum Patente 178 841 vom 12./2. 1905; siehe diese Z. 20, 768 [1907].)

**Patentanspruch:** Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine gemäß Patent 178 841<sup>1)</sup>, darin bestehend, daß die als Nebenprodukt bei dieser Darstellung entstehende Leukobase durch Oxydation wieder kondensationsfähig gemacht oder durch Zusatz von leicht reduzierbaren Substanzen deren Bildung überhaupt vermindert wird. —

Bei dem bisherigen Verfahren zur Kondensation ging ein Teil des Farbstoffes als Leukoderivat für die Kondensation verloren, im Gegensatz zu den Angaben der Patentschrift 166 679 (siehe diese Z. 19, 635 (1906)). Als Zusätze zur Verhinderung der Bildung des Leukokörpers können Pikrinsäure und Polynitrosulfosäuren der Benzol- und der Naphthalinreihe verwendet werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffes.** (Nr. 186 465. Kl. 22d. Vom 18./5. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

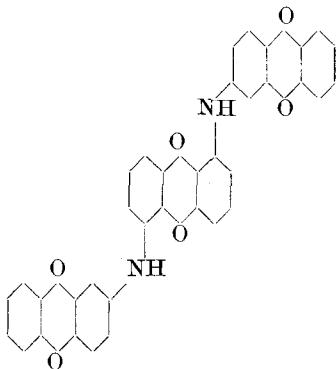
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffes, darin bestehend, daß man das Dinitrodianthrachinonylamin, welches durch Behandeln von 1,2'-Dianthrachinonylamin in Nitrobenzolsuspension mit Salpetersäure erhältlich ist, mit Schwefelalkali verschmilzt. —

Während die Behandlung mit verschiedenen Reduktionsmitteln zwar küpenlösliche Produkte ergibt, die aber nicht färben, wird durch die Schwefelnatriumschmelze ein Küpenfarbstoff erhalten, der, wenn er in ganz reiner Form erhalten werden soll, nach Patent 135 407 mittels alkalischer Hydrosulfidlösung umgeköpft werden kann. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.** (Nr. 184 905. Kl. 22b. Vom 19./4. 1906 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man Diaminoanthrachinone, insbesondere 1,5-Diaminoanthrachinone,  $\alpha$ - und  $\delta$ -Diaminoanthrachinon mit zwei Molekülen 2-Chloranthrachinon kondensiert. —

Mittels 1,5-Diaminoanthrachinon entsteht ein Körper, der wahrscheinlich die Formel



besitzt, also den ersten Repräsentanten einer Körperklasse darstellt, in der drei Anthrachinonkerne durch Stickstoff miteinander verbunden sind. Analoge Verbindungen entstehen aus den Diamino-

anthrachinonen, die durch Reduktion von  $\alpha$ - bzw.  $\delta$ -Dinitroanthrachinon (Patent 72 685) erhalten werden. Die aus alkalischer Hydrosulfitküpe auf Baumwolle erhaltenen roten Färbungen sind sehr alkali-, säure-, chlor- und lichtecht. Durch Behandlung mit konz. oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Borsäure erhält man aus den neuen Verbindungen grüngrau bis bordeauxrot färbende saure Wollfarbstoffe. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen.** (Nr. 180 394. Kl. 12p. Vom 14./8. 1904 ab. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen unter Anwendung von Alkaliamid als Kondensationsmittel oder aus anderen, bekanntermaßen unter dem Einflusse dieses Kondensationsmittels Indoxyl-derivate liefernden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkaliamid während der Indoxylschmelze im Innern der Reaktionsmischung ganz oder teilweise herstellt. —

Man kann in der Weise verfahren, daß man gleichzeitig mit der zu kondensierenden Verbindung einen Körper zusetzt, aus welchem in Gegenwart der in der Masse enthaltenen Ätzalkalien Ammoniak abgespalten wird. Ein solcher Körper ist z. B. der Harnstoff, bei welchem die Ammoniakabgabe sich glatt und ohne störende Nebenerscheinungen vollzieht. Vorher hat man so viel Alkalimetall zugesetzt, als für die Bildung der hinreichenden Menge Amid notwendig ist. Das freiwerdende Ammoniak verbindet sich dann (gegebenenfalls wiederholt) mit dem vorhandenen Alkalimetall zu Amid.

Noch vorteilhafter verfährt man aber in der Weise, daß man, anstatt einen ammoniakabgebenden Körper zuzuschlagen, nur Alkalimetall zuschlägt und alsdann Ammoniak von außen einführt. Dieses verbindet sich alsdann mit dem Alkalimetall wiederum zu dem für die Reaktion nötigen Amid.

*Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen.** (Nr. 184 445. Kl. 22e. Vom 18./3. 1906. ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen, darin bestehend, daß man die einen alkylamidierten Thiazinring enthaltenden Farbstoffe in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt. —

Die erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien in mehrfacher Beziehung; beispielsweise ist der aus Methylenblau erhaltene Farbstoff wesentlich farbstärker, und die Färbungen auf tannierter Baumwolle sind rotstichiger und waschechter. Auch aus anderen Ausgangsmaterialien erhält man rotstichigere Produkte. Der Grad der Nuancenänderung hängt von der Menge des angewandten Oxydationsmittels ab.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.** (Nr. 181 987. Kl. 22d. Vom 9./11. 1901 ab. A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 20, 768 (1907).

Schwefel und Schwefelalkalien auf Indophenole in siedender alkoholischer Lösung einwirken läßt. —

Besonders geeignet ist das Verfahren bei Anwendung solcher Indophenole, welche in Wasser schwer, in siedendem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Bei Ausführung des Verfahrens hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Schwefel und Schwefelnatrium in solchen Mengenverhältnissen anzuwenden, wie sie zur Bildung von Natriumpentasulfid erforderlich sind. *Oettinger.*

## II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

**Julien Haas.** Alte und neue Bleichmethoden auf seidenen und halbseidenen, wollenen und halb-wollenen Geweben und Strängen. (Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 27, 444 [1907].)

Der Verf. schildert in übersichtlicher und eingehender Weise die verschiedenen Methoden, wie sie beim Bleichen mit Chlorkalklösung, Königswasser, Schwefeldioxyd, Natriumbisulfid, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd nach den Regeln der Praxis durchgeführt werden. *Massot.*

**E. Dittich.** Framolin. (Textil- u. Färber-Ztg. 5, 301 ff. [1907].)

Von der Firma Lembach & Schleicher, Biebrich a. Rh., wird unter dem Namen *Framolin* als neue Hilfsbeize an Stelle von Weinstein oder Milchsäure ein Präparat in den Handel gebracht, welches eine braunrote Flüssigkeit von extraktartigem Geruche und schwach saurer Reaktion mit 1,152 spez. Gew. darstellt. Dasselbe kann, wenn es auch nicht in allen Punkten der Milchsäure gleichkommt, als recht gute Hilfsbeize bezeichnet werden. Das Produkt kostet 40 M pro 100 kg. *Massot.*

**Richard Möhlau.** Über eine färbereichemische Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne. (Z. Farben-Ind. 6, 218 [1907].)

Die Erwägung, daß die verschiedene Weichheit der Wollfasern auf verschiedene Zusammensetzung des Schafwollkeratins der verschiedenen Schafrassen und -stämme zurückzuführen sei, legte es nahe, daß auch die Färbereigenschaften der harten und der weichen Kammgarne Unterschiede zeigen könnten. Bei vergleichsweiser Färbung nach vom Verf. ausführlich angegebenen Verfahren mit 1/4% Bayrischblau DSF der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin, kann man unter dem Mikroskop beobachten, daß bei dem harten Kammgarn die nicht, bzw. ganz schwach (topisch) angefärbten Fasern, bei weichen dagegen die vollständig gefärbten Fasern bedeutend überwiegen. Nach Angaben des Verf. soll diese Methode, welche die Zeit einer knappen Stunde erfordert, geeignet sein, in Verbindung mit mechanischen Verfahren, das Vorliegen harten oder weichen Kammgarns festzustellen.

*M. Lummerzheim.*

**E. Ristenpart.** Salpetrige Säure im Wasser der Färbereien. (Z. f. Farb.-Ind. 6, 94 [1907].)

Die Verwendung salpetrigsäurehaltigen Wassers stößt auf Schwierigkeiten, wenn es sich um gewisse Zwecke in der Textilindustrie handelt. Ist man, wie häufig in der Woll- und Seidenfärberei, in der

Lage, in sauren Bädern arbeiten zu müssen, so wird die salpetrige Säureimstande sein, freie Amidgruppen dieser Fasern zu diazotieren, wobei gelb bis braun gefärbte Produkte entstehen können. Das gebildete Diazofibrinsulfat ist beispielsweise eine sehr unbeständige Verbindung, die sich unter der Einwirkung von Licht und Wärme unter Zerfall in die entsprechende bräunliche Phenolverbindung des Fibrins, ferner Stickstoff und Schwefelsäure zerlegt. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktion wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. In je 2 l eines nitritfreien Wassers wurden verschiedene Mengen Natriumnitrit gesetzt, in einer Stufenfolge, die einem Gehalt von 1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro Liter entsprach. Dann wurden je 2 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und Fitzen von je 5 g blauweiß gefärbter Seide in die so erhaltenen Flotten hineingebracht. Zur Zersetzung des gebildeten Diazofibrins wurde die Temperatur bis 90° gesteigert und eine halbe Stunde darauf erhalten. Dabei zerfiel die goldgelbe Diazoverbindung in die charakteristische catechubraune Phenolverbindung. Es ergab sich so eine Skala von Färbungen, ein sogen. Farbschatten von Weiß über Creme, Orange nach Braun. Die Fitzen wurden dann gewaschen und getrocknet. Bei Gehalten unter 1 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per Liter läßt die Sichtbarkeit der Färbung für ein ungeübtes Auge zu wünschen übrig. Um so geringe Mengen von salpetriger Säure noch nachweisen zu können, empfiehlt es sich, den Fitzen nicht umzuziehen; der außerhalb der Flotte verweilende Teil behält unverändert die reine weiße Farbe, und die creme gefärbte Zone des benetzten Teiles tritt schärfer hervor. Immerhin muß zugegeben werden, daß ein Gehalt unter 1/2 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro Liter nicht mehr scharf nachgewiesen werden kann. Einem abnorm hohen Eisengehalt, der seinerseits eine Gelbfärbung hervorrufen könnte, wird durch Zusatz von 1 g Oxalsäure pro Liter entgegengewirkt. Salpetersäure, die ständige Begleiterin der salpetrigen Säure, ist ohne Belang. Was die Entstehung der salpetrigen Säure im Wasser anbelangt, so schreibt der Verf. dem bei der Wassereinigung üblichen Filtermaterial der Holzwolle als Trägerin von Bakterien die Hauptrolle zu. Zur Beseitigung der Bedingungen, die eine solche Anhäufung von salpetriger Säure bewirken könnten, ist in Vorschlag gebracht, Ersatz der Holzwolle in den Reinigern durch Kies, möglichst ausgedehnte Berührung des Wassers mit Luft und Entgegenwirkung der Reduktion durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. *Massot.*

**Joseph Schneider.** Verfahren, um Baumwolle so zu präparieren, daß sie der Anfärbung durch direkte Farbstoffe widersteht. (J. Soc. Dyers u. Col. 23, 78 [1907].)

Verf. empfiehlt, die Baumwolle zu hexanitrieren. Die Stränge werden 1 Stunde bei 10° in einem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch behandelt und dann mit viel kaltem Wasser behandelt.

(Anm. des Ref. Es ist zu hoffen, daß die rapide Verbrennlichkeit so behandelter Baumwolle ihre Anwendung in irgendwie größerem Maßstabe verhindert.) *Kraus.*

**R. Haller.** Die Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei. (Z. Farb.-Ind. 1907, 152.)



An der Baumwollfaser lassen sich drei Teile unterscheiden, die äußere cuticularisierte Schicht, welche die Zellmembran überzieht, dann der Zellkörper und endlich das lufteerfüllte Lumen, das noch, aus der lebenden Zelle stammende, eingetrocknete Protoplasmateile enthält. Beim Behandeln von Baumwollfasern mit Kupferoxydammoniak unter dem Mikroskop beobachtet man, wie die Faser, sobald sie mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt, lebhaft Bewegungen ausführt, die Cuticula beginnt zu reißen, sie löst sich fetzenförmig ab oder bildet ringförmige Einschnürungen zwischen denen der Zellkörper tonnenförmig hervorquillt. Die innere mit Protoplasma durchsetzte Haut der Zellenmembran tritt mit dem Plasmateilchen als eigenartig gefalteter, geschrumpfter Schlauch deutlich hervor. Um festzustellen, wie weit diese einzelnen Schichten durch die verschiedenen Behandlungen, welchen Baumwolle unterworfen wird, in Mitleidenschaft gezogen werden, beobachtete Verf. diese Lösungserscheinungen der Baumwollfaser in Kupferoxydammoniak bei Baumwolle, welche einer guten Halbbleiche unterworfen war, ferner bei mercerisierter Baumwolle und bei gefärbter mercerisierter und gefärbter nicht mercerisierter Baumwolle. Durch das beim Bleichen übliche Imprägnieren mit Kalk, Kochen, Säuren, Waschen, Kochen unter Druck in Natronlauge von 2° Bé, Waschen und Säuren wird die Cuticula kaum verändert, denn die meisten Fasern zeigten beim Behandeln mit Kupferoxydammoniak noch tonnenförmige Anschwellungen, nur wenige Fasern ließen an der gleichmäßigen Quellung erkennen, daß ihre äußere Schicht verändert war. Die Eiweißsubstanzen waren trotz der Behandlung mit Natronlauge auffallenderweise noch vorhanden, wie Verf. durch Färbversuche nachgewiesen hat. Mercerisierte Baumwolle quillt bekanntlich in Kupferoxydammoniak gleichmäßig, ohne Einschnürungen zu zeigen, die Cutinsubstanzen der äußeren Schicht sind also durch das Behandeln mit starker Natronlauge gelöst worden. Das verschiedene Verhalten gefärbter mercerisierter und gefärbter nicht mercerisierter Baumwolle gegen Kupferoxydammoniak führte Verf. zu der Anschauung, daß die cutinisierte Schicht der Baumwollfaser die Rolle einer für Farbstoffe und Beizen im gelösten Zustande schwer durchlässigen Schicht spielt, außerdem gewissermaßen als Filterschicht wirkt und dadurch das Anfärben der darunter liegenden Cellularmembran ungemein erschwert. Unterstützt wird diese Ansicht durch folgende Beobachtung. Baumwolle, kurze Zeit mit Kupferoxydammoniak behandelt und dann gespült, liefert Fasern mit den bekannten tonnenförmigen Anschwellungen und ringförmig zusammengeschrumpfter Cuticula. Bei Einwirkung einer Lösung von Congorot auf derartig behandelte Baumwolle beobachtet man unter dem Mikroskop eine intensive Färbung der Anschwellungen, während die nicht gequollenen Teile, die noch mit der cutinisierten Schicht bedeckt sind, sich nur wenig färben.

Max Lummerzheim.

**C. M. Whittaker. Das Färben von halbwollener Stückware.** (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. 1907, 149, nach Dyer and Calico Printer.)

Verf. stellt fest, daß infolge des Verlangens des Publikums nach immer billigerer Ware die Verwendung von

billigem Fasermaterial immer mehr zunimmt, so z. B. im Flanellhandel, wo Firmen, die früher rein wollene Waren lieferten, jetzt mehr und mehr dazu übergehen, Ware mit 10—15% Baumwollgehalt herzustellen. Bei den billigen Qualitäten sitzt die ganze Wolle nur an der Oberfläche. Verf. führt nun die verschiedenen Färbverfahren aus, mittels deren der Färber sich diesem Niedergang anpassen muß.

**R. Sander. Zur Lage der Seidenfärberei.** (Färber-Ztg. 9, 129 (1907).)

Verf. stimmt ein lautes Klagegedicht an, über die steigenden Preise der Farbwaren, Kohlen, Arbeitslöhne und des Rohmaterials, der Seide selbst, während die Färbpreise nicht im gleichen Maße steigen. (Das läßt sich wohl nur durch Zusammengehen der Färber selbst erzielen. Ref.) Die ganz töricht hohen Prozentsätze von Beschwerungsmaterial, die fast alle Seide jetzt enthält, geben zu endlosen Reklamationen Anlaß, und meist ist, wie Verf. sehr richtig sagt, der Färber der Sündenbock, der die Entschädigung zahlen muß, auch wenn er die Seide gar nicht beschwert hat, sondern wenn dies schon in der Rohseide geschehen ist. (Da kann sich der Färber nur durch regelmäßige analytische Untersuchung der ihm zugehenden Seide helfen. Ref.) Verf. stellt fest, daß die Schwarzfärberei der Seide gegen früher erheblich zurückgegangen ist. (Kein Wunder, weil da der Beschwerungsschwindel am ärgsten getrieben wird. Ref.)

P. Kraiss.

**P. Heermann. Der Einfluß der Färbeprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens** (Färber-Ztg. [Lehne] 1907, 113.)

Um die Längenkontraktion, welche die Seidenfaser bei den verschiedenen Färberei- und Erschwerungsprozessen erleidet, näher festzustellen, unterwarf Verf. genau gleich lange (1800 m) Fitzen italienischer Organzseide vergleichsweise folgenden Manipulationen: 1. Entbastung, 2. Eisenbeizung auf Cuiteseide, 3. Zinnoxidbeizung auf Cuiteseide, 4. Eisenbeizung und Überführung in Berlinerblau mit Ferrocyanalkalium und Salzsäure, 5. Zinnoxidbeizung auf Rohseide mit nachträglicher Entbastung, 6. Zinnphosphatbeizung auf Cuiteseide, 7. Chromchloridbeizung auf Cuiteseide, 8. Tonacetatbeizung auf Cuiteseide, 9. Catechubeizung auf Cuiteseide, 10. Sumachbeizung auf Cuiteseide, 11. Gallus-extraktbeizung auf Cuiteseide, 12. Divi-divibeizung auf Cuiteseide, 13. Gambirinebeizung auf Cuiteseide, 14. Couleurparierschwerung, 15. Couleureschwerung 40% ü. p., 16. Couleureschwerung 70% ü. p., 17. Couleurchargemixteerschwerung, 18. Eisenkalicattechuschwarz 40—50%, 19. Zinnoxideisenkalicattechuschwarz 50—60%, 20. Zinnoxideisenkalizinnphosphatcatechuschwarz, 90 bis 100%, 21. dito 140—150%, 22. Zinnphosphatcatechuschwarz 50—60%, 23. dito 90—100%, 24. dito 140—150%. Nachdem wurden die Seidenfitzen wieder in ihrer Gesamtheit gemessen und so die eingetretene Verkürzung festgestellt. Die tabellarische Übersicht dieser Versuche zeigt, daß die Seide zuerst beim Entbasten eine gewisse Schrumpfung erleidet (0,72%), bei weiterer mineralischer Erschwerung sich nicht oder kaum verändert, und daß erst bei weiterer Anhäufung volumenerweiternder Substanzen eine merkliche Kontraktion stattfindet, und zwar um so ausgesprochenere, je verschiedenartiger die aufeinander-

folgenden Prozesse sind (bis 4,27%). Die Behandlung der Seide mit Gerbstoffen bringt wider Erwarten keine Schrumpfung des Fadens mit sich.

*Max Lummerzheim.*

**Franz Erban und Arthur Mebus. Studien über die Herstellung von Türkischrotölen und Seifenpräparaten für Färbereizwecke.** (Z. f. Farbenind. 1907, 169, 185.)

Nach einer längeren allgemein historischen, die Fach- und Patentliteratur des Themas behandelnden Einleitung geben die Verff. als Zweck ihrer Studien an, daß es wesentlich erscheint, sich bei dem schwankenden Zustand des Rizinusölmarktes zu orientieren, welche andern Öle man für bestimmte Zwecke als Ersatzmittel heranziehen kann, und welche Eigenschaften die daraus dargestellten Türkischrotöle besitzen. Es ist nachgewiesen, daß im Orient Fischtran, Baumöl und Sesamöl benutzt werden, um Türkischrot zu färben, während in Indien Rizinusöl und Arachisöl benutzt werden. Das mit Schwefelsäure behandelte Rizinusöl ist ja das eigentliche Türkischrotöl. Für gewisse Zwecke läßt sich statt dessen auch das mit Schwefelsäure behandelte Kokosnußöl gebrauchen. Aber die bis jetzt publizierten Angaben sind entweder ganz allgemein gehalten, oder rein wissenschaftlich-analytisch, während die Studien der Verff. in systematischer Weise experimentell durchgeführt sind. Wir geben nun in Kürze die in die Untersuchung einbegriffenen Öle und die erzielten koloristischen Resultate:

**Leinöl.** Nach der Behandlung mit Schwefelsäure läßt sich aus den abgeschiedenen Fettsäuren kein klar lösliches Ammoniumsalz darstellen, auch nicht aus Gemischen von  $\frac{1}{3}$  Leinöl mit  $\frac{2}{3}$  Rizinusöl.

**Verseifung mit überschüssiger Natronlauge.** Es wurde neben gallertiger Substanz reine Leinölsäure erhalten. Diese Säure eignet sich aber, als Salz angewandt, nicht zum Ölen der Faser, weil die Oxydation beim Trocknen so heftig ist, daß gelbe Produkte entstehen und die Faser geschwächt wird. Sie könnte also als Zusatz zu weniger oxydablen Ölen in Betracht kommen, nicht als Ersatz des Rizinusöls.

**Rüböl.** Die Behandlung mit Schwefelsäure, die nach drei verschiedenen Verfahren versucht wurde, und die Verseifung mit Natronlauge ergaben entweder schwerlösliche Produkte oder eigneten sich nur mangelhaft für die Ölbeizung.

**Fischtran.** Auch hier waren die Resultate negativ.

**Kokosfett** desgleichen, wenigstens bei der Sulfurierung, während die Ammoniakseife aus dem Produkt der Verseifung mit überschüssigem Ätznatron ähnliche Resultate gibt, wie Türkischrotöl, das letztere ist aber doch nach allen Richtungen hin das beste.

*Krais.*

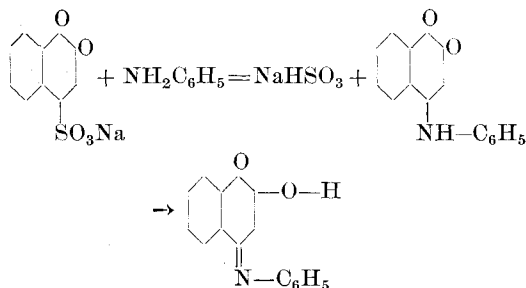
**Ed. Wray. Thioindigrot B.** (J. Soc. Dyers u. Col. 23, 70 [1907].)

Verf. macht nach einer ausführlichen Besprechung des Thioindigorots, seiner Konstitution und färbischen Eigenschaften darauf aufmerksam, daß die Firma Kalle & Co. im Begriff ist, ein ähnliches Indigoderivat unter dem Namen Thioindigoscharlach auf den Markt zu bringen, mit dem schöne scharlachrote Färbungen hergestellt werden können.

*Krais.*

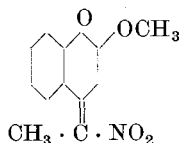
**Franz Sachs, Erich Berthold und Bruno Zaar. Zur Kenntnis der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure. 2. Mitteilung.** (Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin. Z. Farbenind. 1907, 62 und 81.)

Schon N. O. Witt (Berl. Berichte 24, 3163) und Böniger (Berl. Berichte 27, 25) hatten beobachtet, daß 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure sich mit fast allen primären Aminen kondensiert; z. B. mit Anilin nach folgender Gleichung



Die o-chinoide Gruppierung lagert sich in die p-chinoide um. Auch in dem deutschen Patent Nr. 83 046 der Elberfelder Farbenfabriken und in den Arbeiten von Ehrlich und Hertter (Z. physiol. Chem. 41, 382) wird von solchen Kondensationsprodukten der Naphthochinonsulfosäure berichtet. Nur solche Amine, die durch mehrere acidifizierende Reste sehr an Basizität eingebüßt haben, geben die Reaktion nicht. Dagegen tritt sie bei zahlreichen Derivaten derselben ein. Ehrlich und Hertter (Z. physiol. Chem. 41, 382) und später Hertter allein (J. of expr. Medic. 7, Nr. 1) fanden, daß auch eine ganze Reihe anderer Verbindungen mit der Naphthochinonsulfosäure in Reaktion treten, so z. B. Acetylacetone, Benzoylacetone, Acetessigester, Desoxybenzoin, Benzyleyanid usw. Die Mehrzahl dieser Körper gehört zu den sog. sauren Methylene- resp. Methylverbindungen. Alle diese Kondensationsprodukte sind Farbstoffe. Ihre Alkalisalze sind meist intensiv blau, violett, rot, selten auch grün; die freien Phenole dagegen sind meist gelb, orange oder braun und färben auch Wolle in diesen Farben an. Während man früher annahm, daß zur Erzielung von Beizenfärbungen das Vorhandensein von zwei o-ständigen Hydroxylen nötig sei, zeigten Möhla und Steimmig (Z. Farbenind. 3, 35), daß eine einzige Hydroxylgruppe genügt, einen Farbstoff zu einem beizenziehenden zu machen, wenn sie sich in ortho- oder peri-Stellung zum Chromophor befindet. Demgemäß sind auch die Kondensationsprodukte der Naphthochinonsulfosäure alle Beizenfarbstoffe. — Sachs und Craveri (Berl. Berichte 38, 3685 [1905]) hatten die Produkte aus Naphthochinonsulfosäure und Benzyleyanid, p-Nitrobenzyleyanid, Cyanessigsäureäthylester und Malonitril genauer untersucht. In vorliegender Arbeit beschreiben Verff. die Derivate aus Cyanacetylharnstoff, Cyanacetamid, Desoxybenzoin, Rhodaninsäure, Cyanacetophenon, Cyanessigsäuremethylester, Di- und Trinitrotoluol und Nitromethan aus p-Aminoacetophenon und 2,7- sowie 1,5-Aminonaphthol. Alle diese Verbindungen verhalten sich ebenso wie die von Sachs und Craveri dargestellten, sie bilden Alkyläther Phenylhydrazone, Semicarbazone, lassen sich reduzieren und acetylieren usw. Nur der

Methyläther des Kondensationsproduktes mit Cyanessigsäuremethylester lieferte kein Oxim, sondern der ganze Kohlenstoffrest wurde durch Hydroxylamin eliminiert und durch den NOH-Rest ersetzt. Etwas abweichend verhält ich ferner noch das Derivat aus Nitromethan, welches bei der Methylierung mit Diazomethan statt nur einer Methylgruppe zwei Methylreste aufnahm, von denen nur der eine sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure eliminieren ließ; daraus läßt sich folgern, daß der Dimethylverbindung folgende Formel zukommt.



Im experimentellen Teile der Veröffentlichung bringen Verff. als Nachtrag die Färbungen, welche mit den von Sachs und Craveri hergestellten Kondensationsprodukten auf den verschiedensten Beizen erzielt wurden; weiterhin genaue Angaben über Herstellung, Analysen und Färbeeigenschaften der neuen Kondensationsprodukte.

Max Lummerzheim

**M. E. Grandmougin. Notiz über die Chinonoximfarbstoffe.** (Rev. mat. col. 1907, 189).

Verf. modifiziert die von Reverdin und Delaharpe (Berl. Berichte 16, 1, 279) gegebene Vorschrift zur Darstellung des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols im Laboratorium dahin, daß er konzentrierter arbeitet und dadurch bessere Ausbeute erzielt. Die Bisulfitverbindung des Nitroso- $\beta$ -naphthols ist für Druckzwecke im Handel und zwar unter dem Namen Naphthin (Poirrier), Sulfamin (Dahl), Vert de Mulhouse (F. P. C.) usw. Man muß bei niedriger Temperatur mit Bisulfit behandeln, sonst entsteht die 1:2:4 Amidonaphtholsulfosäure. Dieselbe Säure entsteht bei der Einwirkung von Hydrosulfit auf Nitroso- $\beta$ -naphthol. Die Darstellung des Nitroso- $\beta$ -naphthols und des Nitrosodioxynaphthalins 2:7 werden beschrieben. Bei der Besprechung des Dinitrosoresorcins wird erwähnt, daß dessen Reaktionsprodukt mit Bisulfit als Azocachoubraun (F. P. C.) im Handel ist, während Geigy auf Veranlassung von Verf. das braune Produkt, das beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht, als Brun solide in den Handel gebracht haben. Dieses zeichnet sich durch hervorragende Licht- und Waschechtheit aus, wenn es auf Wolle gedruckt und durch einfaches Dämpfen fixiert wird. Für die Färberei wird hier das Dinitrosoresorcin selbst benutzt. Die Monoazofarbstoffe aus Resorcin lassen sich auch nitrosieren, die Produkte haben aber, obwohl sie sich durch Beizen fixieren lassen, keine technische Bedeutung. Merkwürdigerweise lassen sich die Monoazofarbstoffe aus  $\alpha$ -Naphthol nicht nitrosieren. Ebensovienig läßt sich die Salicylsäure nitrosieren (trotz einer diesbezüglichen Angabe im D. R. P. 48 491 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), während die  $\beta$ -Oxynaphthoesäure vom F. 216° eine Nitroso- $\beta$ -oxynaphthoesäure liefert, die ohne technisches Interesse ist.

Krais.

**A. Green und Stephens. Nachweis der Schwefelfarbstoffe auf Baumwolle.** (J. Soc. Dyers u. Col. 23, 118 [1907].)

Die bekannte Reaktion auf Schwefelfarben durch Freimachen des Schwefelwasserstoffes mittels Zinnchlorürlösung kann trügen, wenn die Baumwolle aus anderen Gründen noch Schwefelverbindungen enthält; es können Fälle vorkommen, wie a) die Baumwolle kann Eiweißverbindungen oder Ultramarin in der Schlichte oder Appretur enthalten; b) es können schweflige saure Verbindungen von Beizenfarbstoffen vorhanden sein; c) es kann Schwefel von der Verwendung von Antichlor nach der Bleiche auf der Faser sitzen. Verff. haben gefunden, daß in allen diesen Fällen ein- bis zweiminütiges Kochen mit 10%iger Natronlauge und nachheriges Auswaschen diesen Schwefel entfernt, ohne die Schwefelfarbstoffe selbst zu verändern. Nur wenn z. B. Albumindrucke vorliegen, soll nach der Behandlung mit Natronlauge auch noch mit verd. Salzsäure ausgekocht werden, ehe zur Zinnchlorüreaktion geschritten wird. Diese selbst empfehlen Verff. folgendermaßen vorzunehmen. Das Muster ( $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$  qcm) wird im Reagensglas eben mit einer Lösung von 100 g reinem Zinnchlorür in 100 ccm arsenfreier Salzsäure und 50 ccm Wasser bedeckt. Über die Öffnung des Reagensglases stülpt man ein Stückchen Filtrierpapier, auf dessen Mitte ein Tropfen Bleiacetatlösung gebracht wird. Man erhitzt zum Kochen und beobachtet bei Gegenwart von Schwefelfarben die Braunfärbung des Bleiacetats. Die Färbung verschwindet bei längerem Kochen wieder. Selbst bei hellen Tönen tritt die Reaktion ein.

Krais.

**G. Rudolph. Katigenfarbstoffe zum Färben von tierischen Fasern bzw. gemischten Geweben.** (Färber-Ztg. (Lehne) 1907, 163, 180.)

Verf. beschreibt die verschiedenen Versuche und Vorschläge, die gemacht worden sind, um die Schwefelfarbstoffe auch für tierische Fasern enthaltende Gewebe verwendbar zu machen. Danach sind Glykose, phosphorsaures Natrium, Milchsäure oder Ameisensäure gut geeignet, die schädliche Wirkung des Schwefelalkalis, das ja ein notwendiger Bestandteil des Färbebads für Schwefelfarben ist, aufzuheben. Trotz alledem darf nicht heiß gefärbt werden, weil sonst die Wolle leidet. Bei dem neuesten Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. wird kalt unter Zusatz von saurem milchsäuren Natrium gefärbt. Die Wollfaser bleibt dabei fast ungefärbt und kann nachher in saurem Bade überfärbt werden, sie kann auch schon sauer vorgefärbt sein, ehe die Katigenfärbung gemacht wird. Das Milchsäureverfahren bietet auch Interesse für Halbseide, besonders für Schwarz, in dem die Katigenfarben im Milchsäurebade besser auf die Seide ziehen, als im gewöhnlichen Bad.

Krais.

**Franz Erban und Arthur Mebus. Über den Einfluß der Halogenwasserstoff- und Sauerstoffsäuren auf die Anilinschwarzbildung beim Oxydieren und Dämpfen.** (Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe von Prof. Dr. Wilh. Suida an der k. k. technischen Hochschule in Wien. Lehnes Färber-Ztg. 1907, 50 und 70.)

Zur Erzeugung von Oxydations- und Dampfanilinschwarz findet hauptsächlich salzsaures Anilin, nach dem Verfahren von Thieß und Cleff (D. R. P. 57 467), welches von den Elberfelder Farbenfabriken übernommen wurde, auch Anilinfluor-

rid Verwendung. Verff. untersuchten das Verhalten von Br und J bei der Anilinschwarzbildung, und zwar in Form ihrer Sauerstoffsäuren als Oxydationsmittel an Stelle der Chlorate, die Substitution von salzsaurem Anilin durch dessen Bromid oder Jodid, sowie die gleichzeitige Verwendung von Anilimbromid oder -jodid neben Bromaten oder Jodaten als Oxydationsmittel. Überraschenderweise wurden mit Bromaten versetzte Anilinsalzdruckmassen sofort dunkelgrün und nach zwölfstündigem Stehen tief dunkelbraun, während mit Chloraten versetzte Massen selbst nach zwölfstündigem Stehen unverändert blieben. Schon in der Druckmasse schied sich ein großer Teil des dunkelbraunen Oxydationsproduktes aus; das erhaltene Braun bietet für den Koloristen kein Interesse. Verff. vermuten, daß die Oxydation unter Bildung chinonartiger Körper verläuft. Die Oxydation in jodathaltigen Druckmassen lieferte schwach grünliche, später tief blauschwarze Färbung. Beim Drucken entstand nach Verflüchtigung des Jods nur ein leichtes Grau.

Bei den Versuchen mit Anilimbromid neben Chlorat konnte in einigen Fällen ein brauchbares Schwarz erzielt werden. Wegen des hohen Preises der Bromsalze dürften diese Methoden allerdings nur für Spezialartikel von praktischem Interesse sein. — Das Anilinjodid erwies sich nach sorgfältiger Prüfung zur Anilinschwarzbildung als gänzlich unbrauchbar. *Max Lummerzheim.*

**M. R. Moffat und H. S. Spira. Zur Anwendung der Bleisalze in der Blauholzschwarzfärberei.** (Textil- u. Färber-Ztg. 5, 349 [1907].)

Die Verff. haben festgestellt, daß Bleisalze mit Hämatein blaugefärbte Verbindungen liefern, und folgern aus ihren Versuchen, daß Bleisalze ein guter und billiger Ersatz für Kupfersalze sind, indem sie ein gleichwertiges Blau liefern. Bleinitrat ist fünfmal billiger als Kupfersulfat. Das Schwarz, mit Chrom und Blei erzeugt, soll dem mit Chrom und Kupfer erzeugten in nichts nachstehen. Zur Herstellung wasserdichter Waren wird Bleiacetat in Vorschlag gebracht. Man beizt den Stoff mit Kaliumbichromat, färbt mit Blauholz aus und behandelt mit Bleiacetat an Stelle von Kupfersulfat nach. Man erhält dabei denselben Effekt, den Kupfer geben würde, und beizt zugleich das Stück vor; man kann dann in das Alaun- oder Aluminiumsulfatbad eingehen. Wenn die Ware dann gut gewaschen wird, zeigt sich nach Versuchen auch in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre keine Veränderung. Die Empfindlichkeit der Bleisalzhämateinreaktion ist so groß, daß die Verff. eine Methode ausarbeiten konnten, nach welcher es gelingt, auf einfache und leichte Weise Blei in bleihaltigem Trinkwasser colorimetrisch nahezu quantitativ zu bestimmen. *Massot.*

**A. Neander. Über Wollätzdruck.** (Z. Farben-Ind. 5, Heft 10 ff., 157 [1906].)

Beim Ätzen wollener Stoffe mit Hydrosulfit wird das Nachgilben der geätzten Stellen als sehr lästig empfunden. Um dies möglichst zu verdecken, setzt man der Ätzmasse gut deckende weiße Pigmente (Zinkweiß, Lithopon usw. in Form von Hydrosulfit NFW und NFX) mit oder ohne Zusatz von Albumin zu. Da namentlich größere Flächen, die mit sehr konz. Hydrosulfitätzen bedruckt wurden, beim Dämpfen mit trockenem Dampf von über 100°

leicht angegriffen werden, beschränkt man das Ätzen tunlichst auf kleine feine Muster. Um die Echtheitseigenschaften der Fondfarben möglichst gut zu erhalten, empfiehlt Verf., ein zu langes Spülen und ganz besonders jede alkalische Behandlung zu vermeiden, damit die beim Färben im mit Glaubersalz und Schwefelsäure beschickten Bade aufgenommene Schwefelsäure in der Ware bleibt und so auch nach dem Ätzen und Fertigstellen der saure Charakter der Färbung erhalten bleibt. Auch das Nachbehandeln der Färbung mit 4% Fluochrom oder mit 10% Chromalaun ( $\frac{1}{2}$  Stunde lang kochend) erhöht wesentlich die Echtheit ohne die Ätzbarkeit zu beeinträchtigen. Für die beiden Hauptfarben, in denen derartige Wollätzartikel heute in großem Umfange ausgeführt werden, Marineblau und Schwarz, bringt Verf. Belegmuster, ausgeführt mit Neutätzblau RH und Wollätzschwarz GH der Höchster Farbwerke.

*Max Lummerzheim.*

**Rudolf Starek. Die Fabrikation der zweiseitig bedruckten Stoffe.** (Z. Farben-Ind. 6, 218 [1907].)

Die Hauptschwierigkeit der Ausführung der beiderseits bedruckten Gewebe mit ganz verschiedenen Mustern auf beiden Seiten liegt darin, ein Durchschlagen des Druckes zu vermeiden. Verf. bespricht in ausführlicher, übersichtlicher Weise die verschiedenen Stoffarten, die heute zweiseitig bedruckt verlangt werden, und gibt für Ausführung einzelner Spezialartikel praktische Winke, die dem Fachmann allerdings wenig Neues bieten. Hervorgehoben sei, daß heute in sehr schöner Weise auch die weißen und bunten Effektfäden durch Druck initiiert werden. Seidene Effektfäden imitiert man durch Bronzedruck. Bei Anwendung von Albuminverdickungen stört leicht der unangenehme Geruch, der infolge der Eiweißzersetzungen der Ware anhaftet. Denselben durch Zusatz von Nitrobenzol zu verdecken, gelingt nur teilweise, da dieses beim Passieren der heißen Appreturmaschinen größtenteils sich verflüchtigt. Bei Zusatz größerer Mengen Nitrobenzol klagen die Arbeiter bald über Kopfweh, hervorgerufen durch Einatmen der Dämpfe. *M. Lummerzheim.*

**Verfahren zum Niederschlagen von Chromoxyd auf tierische oder pflanzliche Fasern.** (Nr. 186 692.

Kl. 8m. Vom 18./1. 1905 ab. Dr. Heinrich Lange in Crefeld und Dr. Richard Escalles in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Niederschlagen von Chromoxyd auf tierische oder pflanzliche Fasern zum Färben oder Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit Lösungen der Tetrarhodanotodiaminchromisäure oder ihrer Salze, ev. in Gegenwart von Alkali, Säure oder sauren Salzen behandelt wird. —

Die Tetrarhodanotodiaminchromisäure wird nach Berl. Berichte 36, 2681 ff erhalten. Ihre Salze unterscheiden sich bei der Anwendung als Beizen von den Bichromaten dadurch, daß sie schon in der Kälte oder beim Erwärmen Chromoxyd an die Faser abgeben, nicht erst beim Kochen. Durch geeignete Zusätze kann die Ausscheidung nach Bedarf verlangsamt oder beschleunigt werden. Die Behandlung mit den Salzen kann je nach dem Einzelfall in den verschiedenen üblichen Weisen geschehen; ev. kann auch mit dem Salz nachchromiert werden.

*Karsten.*

**Verfahren zum Ätzen mittels Hydrosulfiten.** (Nr. 186 442. Kl. 8n. Vom 24./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Druckpaste mit krystallwasserfreien Alkalihydrosulfiten und solchen Mengen von Ätzalkalien herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt. —

Die aus konz. Hydrosulfitlösungen oder festen Hydrosulfiten hergestellten Ätzpasten (Pat. 133 478; diese Z. 15, 788 [1902]) besitzen keine genügende Haltbarkeit, auch dann nicht, wenn wasserfreies Natriumhydrosulfit (Pat. 160 529; diese Z. 18, 1151 [1905]) verwendet wird, da sich letzteres in der Druckfarbe löst und dabei das krystallwasserhaltige Produkt ergibt. Bei vorliegendem Verfahren erhält man sehr haltbare und dabei sehr ätzkräftige Druckfarben, indem das krystallwasserfreie Hydrosulfit an der Lösung verhindert wird. Es ist von Wichtigkeit, daß das Alkali auf die Spaltungsprodukte der zu ätzenden Farbstoffe keinen schädlichen Einfluß ausübt. Hervorragend schöne Effekte werden auf Naphthylaminbordeaux erzielt.

Karsten.

**Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern.** (Nr. 186 443. Kl. 8n. Vom 28./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 186 442 vom 24./6. 1904; s. vorst. Ref.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilwaren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ätzfarben hier mit krystallwasserfreien Alkalihydrosulfiten und mit Salzlösungen solcher Konzentration herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt. —

Durch den Salzzusatz werden, ebenso wie durch den Ätzalkalizusatz nach dem Hauptpatent, sehr haltbare Ätzfarben erhalten.

Karsten.

**Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux.** (Nr. 186 050. Kl. 8n. Vom 6./4. 1906 ab. Carl Sünder in Iwanowo-Wosnessensk.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf Naphthylaminbordeaux mit Hilfe von Hydrosulfiten oder deren Ersatzprodukten, wie Hydrosulfit NF, Rongalit usw., dadurch gekennzeichnet, daß man den Ätzpasten Anthrachinon zusetzt. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Ätzeffekten auf Naphthylaminbordeaux, das sich mit den bekannten Hydrosulfitpräparaten nicht ohne weiteres ätzen läßt.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen.** (Nr. 182 773. Kl. 8n. Vom 10./3. 1904 ab. Dr. Leon Lilienfeld in Wien.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen, gekennzeichnet durch Anwendung von Gemischen von Zellulosenitrat (Nitrocellulosen) oder Celluloseacetat (Acetylcellulosen) mit Gelatine (Leim) als Pigmentträger. —

Zellulosenitrate und -acetate sind bereits als Pigmentträger für den Textildruck benutzt worden, hatten aber außer ihrem hohen Preis den Fehler,

daß es schwierig war, geeignete Lösungsmittel zu finden. Leim andererseits für sich allein angewendet, hatte den Nachteil, daß die Waschechtheit der Drucke und Überzüge mangelhaft war. Die vorliegende Benutzung der zu anderen Zwecken bekannten Kombinationen als Pigmentträger hat den Vorteil, daß das Material bei relativer Billigkeit Schichten von absoluter Farblosigkeit, großer Klarheit und hoher Plastizität ergibt. Dabei besitzen die Schichten einen hohen seidenartigen Glanz, und die Konturen sind scharf abgegrenzt. Ferner sind sie in jeder Beziehung haltbar; sie sind besonders zum Fixieren von glänzenden Pigmenten, Metallpulvern usw. geeignet.

Karsten.

## II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holz-konservierung.

**Verfahren zur Tränkung von Holz mit einer beschränkten Menge von Teeröl oder anderen fäulniswidrig wirkenden öligen Stoffen.** (Nr. 186 530. Kl. 38h. Vom 25./2. 1905 ab. Guido Rüdgers Kommanditgesellschaft in Wien. Priorität in Österreich vom 2./9. 1902.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Tränkung von Holz mit einer beschränkten Menge von Teeröl oder anderen fäulniswidrig wirkenden öligen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die in an sich bekannter Weise in das Holz eingeführte Tränkungsflüssigkeit durch heiße Druckluft möglichst gleichmäßig im Holze verteilt wird. —

Das Verfahren bezweckt eine Ersparnis an Imprägnierungsmaterial bei gleichzeitiger Erhaltung der hervorragend günstigen Wirkung der Öl-imprägnierung, indem nur die Zellwände durchtränkt oder benetzt werden, die Zellräume selbst aber leer bleiben. Auch kann man bei dem vorliegenden Verfahren bei jeder beliebigen Temperatur beliebig hohen Druck zur Anwendung bringen und es so den Eigentümlichkeiten des zu tränken- den Holzes anpassen.

Sch.

**Anleitung für die Zollabfertigung.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 24. 24./2. 1906.)

Aus der amtlichen Anleitung zur Zollabfertigung nach dem neuen Zolltarif sind die für die Gerberei in Frage kommenden Abschnitte abgedruckt. Es sind die folgenden: Nr. 153 rohe und halbgare Felle und Häute; Nr. 544—547, 549 und 550 zurechtetes Leder; Nr. 328 und 384 Farbholzauszüge, Farbstoffauszüge, Gerbstoffauszüge, 1. Begriffsbestimmung, 2. Ermittlung der Baumgrade von Farb- oder Gerbstoffen; Nr. 94 Katechu und Kino.

Schröder.

**Die Verzollung von Gerbstoffextrakten.** (Günthers Gerber-Ztg. 52. 1./5. 1906.)

Nach dem neuen Zolltarif unterliegen Eichen-, Fichten- und Kastanienholzextrakte niedrigeren Zollsätzen als die übrigen Gerbstoffextrakte. Für erstere Extrakte sind demnach Zeugnisse chemischer Institute des Auslandes bei der Einfuhr erforderlich. Vollmacht zur Nachprüfung dieser Auslandszeugnisse ist der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes, der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa. und dem Chemiker Dr. Allen in Hamburg

übertragen worden. Zur Ausstellung der Zeugnisse bei Extrakten französischen Ursprungs ist das Institut Chimique Faculté des Sciences berechtigt. Bezüglich der anderen in Betracht kommenden Staaten steht die Bekanntgabe dieser Anstalten noch aus. *Schröder.*

**Die Verzollung der Gerbstoffauszüge.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 29. 8./3. 1906.)

Es sind die Bestimmungen des Bundesrates über die Anwendung der vertragsmäßigen Zollsätze für Gerbstoffauszüge sowie die Vorschriften für die chemische Untersuchung von Galläpfel- und Sumachauszügen sowie von Eichenholz-, Fichtenholz- und Kastanienholzauszügen abgedruckt. Letztere Vorschriften zerfallen in 1. eine Vorprüfung (Verhalten gegen Eisenaunlösung), 2. eine Prüfung von Galläpfel- und Sumachauszügen a) Prüfung der Farbentiefe einer 6%igen wässrigen Lösung gegen eine Chromalaun-Jodlösung von bestimmter Konzentration; b) Prüfung durch Ausfärben auf chromierter Wolle; 3. eine Prüfung von Eichenholz-, Fichtenholz- und Kastanienholzauszügen (a) Verhalten gegen Bromwasser, b) Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, c) Verhalten gegen Zinnchlorürsalzsäure, d) Prüfung durch Ausfärben auf chromierter Wolle). *Schröder.*

**Die Verzollung der Gerbstoffauszüge.** (Günthers Gerber-Ztg. 76. 1906.)

Der Reichskanzler hat am 11./6. 1906 eine Bekanntmachung erlassen, in der die im Auslande zur Ausstellung von Zeugnissen über die chemische Untersuchung von zollbegünstigten Gerbstoffauszügen ermächtigten wissenschaftlichen oder Fachanstalten bekannt gegeben werden. Die Nachprüfung dieser ausländischen Untersuchungszeugnisse ist a) der Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes, b) der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa., c) dem Speziallaboratorium für die Öl-, Fett- und Gerberei-Industrie von Dr. L. Allen in Firma Dr. Maschke, Wallenstein & Co., G. m. b. H., Hamburg übertragen worden. Gleichzeitig ist der deutsche Text des vereinbarten Vordrucks für die Untersuchungszeugnisse mitgeteilt. *Schröder.*

**Die Eröffnung der Lehrwerkstätte für das Gerbereigewerbe in Metzingen** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 54. 5./5. 1906.)

In Metzingen in Württemberg ist am 1./5. 1906 in Gegenwart des Präsidenten der Kgl. Zentralstelle für Gewerbe und Handel eine Lehrwerkstätte für das Gerbereigewerbe eröffnet worden.

*Schröder.*

**Über die Mimosenkulturen in Natal und über Anlage von Mimosenkulturen in Deutsch-Ostafrika.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 61, 66, 69—72. 1906.)

Die Arbeit umfaßt einen über obiges Thema erstatteten Bericht des Großherzogl. Badischen Forstpraktikanten Dr. Holtz an das Kaiserl. Gouvernement in Deutsch-Ostafrika und das über diesen Bericht erstattete Gutachten, welches auf Veranlassung des Kolonialwirtschaftlichen Komitees von Dr. Paßler, dem Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S., bearbeitet worden ist. *Schröder.*

**M. Nierenstein. Die Konstitution der Gerbstoffe.**

(Günthers Gerber-Ztg. 1906, Nr. 81 u. 82. 7./7. Aberystwyth).

Von der hypothetischen Muttersubstanz  $\text{Tannon } \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$  ausgehend, hat Verf. in einer früheren Arbeit (Collegium 1904, 397) dem Tannin die Formel einer Pentaoytannon-carbonsäure gegeben. Er hat sich jetzt die Frage vorgelegt, ob die tannoiden Eigenschaften des Tannins durch die Gruppe:  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CO} - \text{O}$  oder  $-\text{CO} -$  bedingt sind. Die Hydroxylgruppe oder auch 2 in bestimmter Stellung zueinander befindliche Hydroxylgruppen können den Gerbstoffcharakter nicht verursachen, da eine Fällung von Gelatine-Kochsalzlösung (ein Kennzeichen für Gerbstoffe) durch Gallussäure, Salicylsäure, Protocatechusäure,  $\beta$ -Resorcyssäure, Vanillinsäure,  $\beta$ -Resorcyssäuremonomethyläther, Gallussäuremonomethyläther, Gallussäuredimethyläther, Gallussäuretrimethyläther und 4-Gallussäuremonomethyläther bewirkt wird, während die Reaktion bei Resorcin, Phloroglucin, Gallussäuremethylester, Protocatechusäuremethylester,  $\beta$ -Resorcyssäuremethylester ausbleibt. Allem Anschein nach bedingt die Carboxylgruppe die Gelatinefällung, dennoch sind aromatische Oxy-carbonsäuren nicht als Gerbstoffe zu betrachten. Es kann also nur die  $\text{CO} - \text{O} -$  oder  $-\text{CO} -$  Gruppe die tannoide Eigenschaft bedingen. Der tannophore Charakter der  $-\text{CO} -$  Gruppe wird durch das Auftreten der Gelatinefällung bei der Hexaoxyaurincarbonsäure bewiesen; dagegen bleibt diese Fällung bei der Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure aus. Die Carbonylgruppe sieht Verf. als das Tannophor an, der Carbonylgruppe schreibt er die Rolle eines Tannogeneides zu. Auch für andere mehr oder weniger bekannte Gerbstoffe, wie Kaffeegerbsäure, Fabiangerbsäure, Moringerberbsäure, lassen sich dementsprechende Formeln aufstellen, welche die tannoiden Eigenschaften dieser Stoffe mit Hilfe der  $-\text{CO} -$  Gruppe erklären. *Schröder.*

**H. Thoms. Zur Gerbstoffforschung.** I. Mitteilung. (Ber. pharm. Ges. 15, 303—347. 9./11. 1905. Steglitz-Berlin.)

Verf. gibt zunächst eine Übersicht der über Gerbstoffe veröffentlichten Arbeiten und bespricht die chemische und physiologische Bedeutung dieser Körpergruppe sowie ihre Klassifikation. Er kommt alsdann auf die Methoden zur Bestimmung der Gerbstoffe zu sprechen und weist auf die Wichtigkeit dieser Forschungen für Pharmazie und Medizin hin. Die von ihm schon gelegentlich des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie bekannt gegebene Bestimmung des Gerbstoffes in Extractum Belladonnae wird genau beschrieben und ergänzt, sie beruht auf dem Aussalzen des Gerbstoffes mit Ammoniumsulfat und der Oxydation des niedergeschlagenen Gerbstoffes mit Kaliumpermanganat. (Kaliumpermanganatzahl). Verf. stellt dabei verschiedene Behauptungen von Glücksman in bezug auf diese Bestimmungsmethode (Pharm. Praxis 1905, 300) richtig und kritisiert das von Glücksman veröffentlichte Verfahren zur Wertbestimmung des Tannins, welches sich auf die Abscheidung eines Formaldehydkondensationsproduktes gründet (Pharm. Post 37, 428). Durch eigene Versuche hat Verf. nachgewiesen, daß die Glücksman'sche „Formaldehyd-

zahl“ für die Wertbeurteilung von Tannin keine praktische Bedeutung hat. — Bei der Untersuchung von 40 verschiedenen Handelssorten des Tannins wurde gefunden, daß alle diese Präparate aschehaltig waren; der Wassergehalt schwankte sehr. Die Löslichkeit in Essigäther war sehr verschieden, was vielleicht durch verschiedene Anhydridformen bedingt ist. Bei der Elementaranalyse wurde im Mittel 52,06% Kohlenstoff und 3,57% Wasserstoff gefunden. Die Polarisierung ergab:  $[\alpha]_{D_{16}} = +63,40$ , durch fraktionierte Fällung aus Amylalkohol mit Äther und Petroläther wurden jedoch Fraktionen von verschiedener Drehung erhalten, woraus hervorgeht, daß ein einheitlicher Körper nicht vorliegt. *Schröder.*

**R. Procter und H. G. Bennett. Eine Untersuchung der Baryum- und Calciumsalze von Gallus-Protocatechu- und Digallussäure.** (J. Soc. Chem. Ind. 25, 251—254. 31./3. [26./2.] 1906.)

Verf. haben die von Parker u. Payne veröffentlichte neue Methode zur Bestimmung von Tannin und Gerbmaterien (J. Soc. Chem. Ind. 23, 648 [1904]) einer Nachprüfung unterzogen und dazu Gallussäure, Protocatechusäure und Digallussäure, also Stoffe von bekannter Konstitution, verwendet. Das Baryumsalz der Gallussäure wird nur dann quantitativ erhalten, wenn kein großer Überschuß von Baryt verwendet wird, wenn durch Zusatz von Alkohol die Fällung vervollständigt wird, wenn zur Vermeidung der Oxydation des Filtrates in geschlossenen Apparaten gearbeitet wird, wenn das Baryumhydroxyd in kleinen Portionen zugesetzt wird, und wenn die Fällung bei Wasserbadtemperatur geschieht. Sowohl in die 3 Hydroxylgruppen als in die Carboxylgruppe ist Baryum eingetreten. Protocatechusäure in wässriger Lösung gibt mit Baryumhydroxyd keinen Niederschlag, auch durch Alkoholzusatz ist eine vollständige Fällung nicht zu erreichen; ebenso gibt Zuckerkalk keine Fällung. Mit Digallussäure werden unter den bei Gallussäure genannten Bedingungen übereinstimmende Resultate erhalten; da aber Digallussäure in der Hitze hydrolytisch gespalten wird, ist mehr Baryum erforderlich, als 6 OH-Gruppen entspricht. Diese Umwandlung von Digallussäure in Gallussäure ist eine Fehlerquelle. Die Fällung von Gallussäure mit Zuckerkalk hat nicht so vervollkommen werden können, daß die Löslichkeit des Niederschlages und das Mitreißen von Kalk gänzlich vermieden wird. Versuche mit Protocatechusäure und Zuckerkalk wurden nicht angestellt; bei Digallussäure tritt wieder Hydrolyse ein. Die Baryum- und Calciumverbindungen vom Quebrachogerbstoff sind in Wasser löslich, weniger leicht in wässrigem Alkohol, Gambier und einige andere Gerbstoffe geben überhaupt keine Fällung. Wenn die Gerbmaterien nur Digallussäure als gerbende Substanz enthielten, ließe sich die Methode von Parker und Payne brauchbar machen, da aber Stoffe von sehr verschiedener Konstitution in Frage kommen, geht das nicht. Wahrscheinlich geben manche Gerbstoffe durch Hydrolyse Protocatechusäure, welche dann überhaupt nicht gefunden wird. *Schröder.*

**Th. Körner. Über einige neue Apparate für Gerbereilaboratorien.** (Günthers Gerber-Ztg. 1906, Nr. 39. 31./3. Deutsche Gerberschule zu Freiberg i. S.)

1. Ein neuer Extraktionsapparat für Gerbmaterien. Der aus Messing gefertigte Apparat ist nach dem Prinzip des Kochschen konstruiert und den Apparaten der Großindustrie nachgebildet. 2. Kleine Walkfässer aus Glas für Gerbversuche und Demonstrationen. Die Apparate bestehen aus verschließbaren Glasdosen bzw. Flaschen von 2, 3, 8 und 25 l Inhalt. Mit Hilfe einer passenden Armatur sind sie auf 2 Lagerböcken montiert und lassen sich sowohl durch Handbetrieb als auch durch Maschinenkraft (Elektromotor, Wassermotor) um eine Mittelachse drehen. 3. Titriervorrichtungen. Die Apparate entsprechen den bekannten Ostwaldschen, bei denen die Bürette mittels einer Klemmschraube dauernd mit der Vorratsflasche verbunden ist. Speziell für die Löwenthalsche Gerbstoffbestimmung hat Verf. eine Titriervorrichtung mit automatischer Nullpunkteinstellung für Permanganatlösung und eine mit dem Vorratsgefäß verbundene automatische Pipette zu 20 cem für Indigolösung konstruiert. Ferner wird eine Einteilung von Büretten besprochen, die den gerbereichemischen Untersuchungen besonders angepaßt ist, sowie ein zweckmäßiges Verfahren beim Titrieren saurer Gerbbrühen und die Feststellung des Verhältnisses des Reduktionswertes von Eisen und Tannin in bezug auf Permanganat. *Schröder.*

**F. P. Veitch und H. H. Hurt. Die Extraktion von Gerbmaterien für die Analyse.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 505—512 [1906].)

Verf. haben die Versuche über die Wirksamkeit der verschiedenen Extraktionsapparate beim Ausziehen von Gerbmaterien fortgesetzt und können wiederum bestätigen, daß der Zulkowsky'sche Apparat die vollständigsten Extraktionen liefert; weniger wirksam sind die Apparate von Weiß und Koch, obgleich diese am meisten in der Praxis verwendet werden. Von großer Bedeutung für die Vollständigkeit des Auszuges ist der Grad der Zerkleinerung des Gerbmaterien. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei größeren Mengen von Gerbmaterien eine vollständige Extraktion nur schwer zu erreichen ist; die Korngröße des Materials darf nicht über 2 mm sein, und das Ausziehen ist mindestens 16 Stunden, besser 24 Stunden fortzusetzen. *Schröder.*

**A. F. Diehl. Verfahren zur Herstellung hochgradiger Extrakte in Verbindung mit Schnellgerbung in Fässern oder Brühengerbung in den Gruben.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 21—24, 30, 33, 36 u. 39. 17./2. 1906.)

Um die Fabrikation von Leder so gewinnbringend als möglich zu gestalten, muß der Gerber ein höchstmögliches Lederrendement zu erzielen suchen. Von größter Bedeutung zur Erreichung dieses Zieles sind: 1. Die Extraktion der Gerbmaterien, 2. die Gerbmethode. Unter der Voraussetzung, daß der Lederfabrikant sich die Extrakte selbst herstellt, werden eingehend besprochen 1. die Verfahren bei der Extraktion frischer Gerbmaterien, die zur Darstellung von jeder Ledersorte und Qualität sowohl durch Faßgerbung als auch durch Grubengerbung Verwendung finden sollen; 2. die Verfahren bei der Extraktion von Gerbmaterien aus Sauerlohe (aus den Gruben), womit schwere Leder erzeugt werden sollen. *Schröder.*

**Otto P. Amend. Chromgerbung.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 655—657. 17./2. 1906.)

Verf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Chromgerbung und bespricht den praktischen Wert der einzelnen Methoden. Zuerst wurde Chromleder von K n a p p 1858 mit Hilfe von basischem Chromchlorid hergestellt. Das erste Handelsprodukt war nach dem H e i n z e r l i n g - schen englischen Patent vom Jahre 1878 gewonnen. 1881 ließ E i t n e r ein Verfahren patentieren, bei dem basisches Chromsulfat und basisches Ferrosulfat verwendet wurde. Der wichtigste Fortschritt wurde 1884 von A u g u s t S c h u l z gemacht, der das Zweibadverfahren einführte. Nach diesem Verfahren werden die Häute zunächst mit einer angesäuerten Kaliumbichromatlösung behandelt, darauf folgt ein zweites Bad, welches verdünnte schweflige Säure oder Natriumthiosulfat und freie Säure enthält. Beim Einbadverfahren werden die Häute mit einem basischen Chromoxydsalz behandelt. Letzteres wird am besten mit Hilfe von Natriumcarbonat in der Hitze erzeugt. Der Grad der Basizität ist von großem Einfluß auf die gerbenden Eigenschaften der Lösung. Die basischen Salze dringen zwar langsamer in die Haut ein als Lösungen von Chromaten, aber die Gerbung ist eine vollständigere und das Chrom weniger leicht auswaschbar. Zur Reduktion der chromsauren Salze wird am besten schweflige Säure oder Thiosulfat verwendet, weniger gut als Reduktionsmittel ist Glukose, Glycerin oder Alkohol, obgleich die meisten Handelsprodukte mit Hilfe dieser Stoffe dargestellt werden.

*Schröder.*

**J. Cracau. Die Tinten und ihre Fabrikation.** (Seifensied.-Ztg. 33, 701 [1906]. Augsburg.)

Verf. teilt Vorschriften zur Herstellung von Tinten zum Schreiben auf Metall, Glas, Porzellan, Wäsche Bronze sowie von sogen. Merktinten mit. *Nn.*

**A. Kaul. Einfachste Ermittlung des Selbstkostenpreises in der Lederfabrik.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 72, 73, 75 u. 78. 1906.)

Die Arbeit stellt eine Ergänzung zu einer früheren Arbeit desselben Verf.: „Zur Kalkulation in der Lederfabrik, mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Fabrikationsstadien“, dar.

*Schröder.*

**H. Becker. Über die Giftigkeit der Chromverbindungen und die sich daraus für die Lederindustrie ergebenden Folgerungen.** (Günthers Gerber-Ztg. 1906, Nr. 25 u. 26. 27./2. Frankfurt a. Main.)

Verf. hat die Frage nach der Giftigkeit der Chromverbindungen, insbesondere die für die Arbeiter sich ergebenden Gefahren an der Hand der Literatur und durch Umfrage zu beantworten gesucht. Zunächst werden aus dem Lehrbuch der Intoxikationen von K o b e r t die Angaben über die Giftigkeit der Chromsäure- und Chromoxydverbindungen zitiert und die bei akuter und chronischer Chromvergiftung eintretenden Krankheitserscheinungen besprochen. Alsdann geht der Verf. auf die Verhältnisse bei der Fabrikation von Chromleder über und findet, daß beim Arbeiten nach dem Einbadverfahren Giftwirkung nicht in Frage kommt, da bei diesem Verfahren nur relativ ungiftige Chromoxydverbindungen Verwendung finden. Bei dem Zweibadverfahren, wo giftige Chromate oder Chromsäure

angewandt werden, ist die Möglichkeit der Vergiftung gegeben. Auf Grund der Jahresberichte der Fabriksaufsichtsbeamten und zufolge der Auskünfte aus einem großen Bekanntenkreis und auch nach seiner eigenen Erfahrung kommt der Verf. zu dem Schluß, daß die Herstellung von Chromleder an sich kaum größere Gefahren mit sich bringt, als zahlreiche andere industrielle Betriebe, insbesondere nicht mehr als die Arbeit bei der Gerbung mit vegetabilischen oder anderen mineralischen Gerbstoffen. Die erforderlichen Schutzvorrichtungen müssen den Arbeitern zur Verfügung stehen, und für ihre Befolgung muß durch entsprechende Kontrolle gesorgt sein. Personen, die gegen Chromsäure besonders empfindlich sind, müssen anderweitig beschäftigt werden. Die Frage, ob das Chromleder dem Farbensatz von 5. Juli 1887 zufolge von der Verwendung zu gewissen Bekleidungsgegenständen ausgeschlossen ist, muß verneint werden, da im fertigen Leder nur Chromoxyd vorhanden ist, letzteres ist aber sogar als Bestandteil von Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel ausdrücklich erlaubt.

*Schröder.*

**Johannes Paefler. Über Gewichtskontrolle der Rohhäute.** (Günthers Gerber-Ztg. 1906, Nr. 27, 28, 30—38. 3./3. Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiburg i. Sa.)

Der Einkauf der Rohhäute, des für den Gerber wichtigsten Rohmaterials, ist insofern mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, als jetzt meist nicht frische oder getrocknete Häute, deren Gewicht leicht kontrollierbar ist, gekauft werden; vielmehr wird der größte Teil der inländischen Häute in gesalzenem Zustand unter Zugrundelegung des Rohgewichtes gehandelt. Dabei ist eine einwandfreie Gewichtskontrolle leider nicht ausführbar, so daß dem unreellen Gebahren seitens des Häutehandels Tür und Tor geöffnet ist. Verf. unterzieht die bei der Gewichtskontrolle der Rohhäute üblichen Verfahren: 1. Die Bestimmung des Salzgewichtes, 2. die Bestimmung des Weichgewichtes, 3. die Bestimmung des Blößen- oder Weißgewichtes einer kritischen Besprechung und erörtert die Vorteile und Nachteile der einzelnen Methoden. Da das Verfahren 1. eine große Verbreitung in der Praxis nicht gefunden hat, glaubt Verf., daß es keineswegs so einfach und zuverlässig ist, als es bisweilen hingestellt wird; eigene Erfahrung steht ihm nicht zur Seite. Der Weichgewichtskontrolle legt Verf. den größten Wert bei, ist aber der Ansicht, daß in einem rationell geleiteten Betriebe daneben die Blößengewichtsermittlung vorgenommen werden soll. In allen Fällen ist die Bedingung zu erfüllen, daß die Bestimmungen in genau derselben Weise vorgenommen werden, wenn vergleichbare Ergebnisse erzielt werden sollen, da letztere durch eine größere Anzahl von Faktoren wesentlich beeinflußt werden.

*Schröder.*

**Ernst Schumpelt. Über Kontrolle des Grüngewichtes gesalzener Rindhäute.** (Günthers Gerber-Ztg. Nr. 42. 7./3. 1906. Glogau.)

Verf. gibt eine Beschreibung des Verfahrens zur Feststellung des Weichgewichtes gesalzener Rindhäute.

*Schröder.*

**Allen Royers. Ein neues Verfahren zum Beizen von Häuten und Fellen.** (J. Soc. Chem. Ind. 25, 103—104. 15./2. [24./11.] 1906.)



Nach dem neuen Verfahren von Francis J. Oakes (Amerik. Patent Nr. 798 293) werden die Häute zunächst gewaschen, geäschert, enthaart und wieder gewaschen. Darauf wird unter Verwendung von 5% Glykosesirup, 1% Schwefel (auf das Gewicht der Häute bezogen) und etwa 1 Pfund Hefe pro 1000 Pfund Haut ein Bad bereitet, 24 Stunden stehen gelassen und die Haut bei einer Temperatur von 100—105° Fahrenheit hineingebracht. Schwere Häute sind nach 8 Stunden fertig, leichtere entsprechend früher. Kalk kann mit Hilfe von Phenolphthalein in der Haut dann nicht mehr nachgewiesen werden, weshalb die Häute ohne vorheriges Pickeln sofort gegerbt werden können. Das Bad ist anfangs neutral, wird infolge der eintretenden Gärung schwach sauer und durch das Einbringen der Häute alkalisch wegen der Diffusion des Kalkes. Nach kurzer Zeit wird es wieder neutral und bleibt so, bis die Häute fertig sind, wo es schwach sauer reagiert. Diese Änderungen sind durch die Gärung der Glukose bedingt, wobei CO<sub>2</sub> und Alkohol entstehen; außerdem bildet sich etwas Schwefelwasserstoff, welcher im Status nascens in Merkaptan und weiter in Thiosäuren übergeht. Diese machen die Calciumverbindungen löslich und verursachen auch die saure Reaktion des Bades. Letztere zeigt gleichzeitig das Ende des Prozesses an. Schröder.

**Ernst Heuß. Neue Imprägnieranlagen für Gruben-, Bau- und Nutzholzer. System Altena.** (Z. f. chem. Appar.-Kunde 1, 502—504 [1906].)

In einer mit Imprägnierflüssigkeit gefüllten Grube schwimmt eine unten offene Glocke, die durch Luftdruck gehoben, resp. gesenkt werden kann. Auf ihrer Oberfläche trägt sie Geleise für die Aufnahme eines mit Holz gefüllten Wagens. Wird die Luft aus dem Innern der Glocke abgelassen, so sinkt sie samt dem Wagen in die Imprägnierungsflüssigkeit. Nach beendeter Imprägnierung wird die Glocke und Wagen durch Einpressen von Luft unter die Glocke aus der Flüssigkeit gehoben. — Nach Ansicht des Referenten kann die Imprägnierung eine nur ganz oberflächliche sein. Nur durch Anwendung von Vakuum und Druck vermag man die Imprägnierungsflüssigkeit bis in das Innere des Holzes zu bringen. z.

**B. Lewes. Herstellung von feuerfestem Holz.** (Le Génie Civ. 51, 101. 8./6. 1907.)

Für den Bau von Fahrzeugen jeder Art, auf denen sich Explosionsmaschinen befinden, ist es von großem Werte, Holz zu haben, das, ohne in seinen sonstigen Eigenschaften verändert zu sein, feuerfest ist. Ein solches Holz kann erzeugt werden mit Hilfe zweier Stoffe, nämlich mit einem Lösungsgemisch von Phosphorsäure und Ammoniak, ungenau als Ammoniumphosphat bezeichnet, und Borsäure. Die Tränkung des Holzes mit diesen Stoffen, die sehr sorgfältig ausgeführt werden muß, erfolgt ebenso wie bei der Konservierung von Holz, das den Einflüssen der Witterung ausgesetzt ist: Die Hölzer werden zuerst in Zylindern einem Vakuum ausgesetzt und dann mit der feuerfest machenden Lösung unter Druck behandelt; letzterer muß sehr sorgsam geregelt werden, damit die mechanischen Eigenschaften des Holzes durch Strukturveränderung des Holzgewebes nicht verschlechtert werden. Die ursprüngliche Zellenstruktur muß unbedingt bewahrt werden, die Behandlung soll nur die Wirkung

haben, daß sich die feuerfest machenden Stoffe in kristallisiertem Zustande in den Zellen ablagern. Das Trocknen des Holzes darf nur sehr langsam erfolgen, die Temperatur darf nie 30° übersteigen, um das feuerfeste Holz nicht spröde zu machen. With. **E. Lemaire. Die Holzkonservierung nach den neuen Durchtränkungsverfahren.** (Le Génie civ. 50, 403—406. 1907.)

Verf. gibt einen sehr guten Überblick über die neueren Verfahren zur Holzkonservierung. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien hier nur folgende Verfahren kurz erwähnt: 1. Verfahren von Rütgers: Durchtränkung mit Kreosot und Zinkchlorid unter Druck, nachdem die Hölzer vorher mit gesättigtem Dampf behandelt worden sind. 2. Verfahren von Giussani: Die Hölzer werden zuerst in Kreosot gebracht, das auf 140° erhitzt ist, dann sofort in kaltes Kreosot von geringerer Dichte und hierauf in Zinkchloridlösung. 3. Kyanisieren: Behandeln mit einer 2—3%igen Quecksilbersublimatlösung; die Durchtränkung ist nicht tiefgehend, trotzdem halten sich die Hölzer ganz gut. 4. Verfahren von Beaumartin: Hierbei wird die Durchtränkungsflüssigkeit (Zink- und Kupfervitriol) durch Diffusion, die durch den elektrischen Strom beschleunigt wird, in die Hölzer eingeführt. 5. Verfahren von Luther: Das Material (bisher nur dünne Bretter) wird in flüssigen, bis auf 140° erhitzten Schwefel eingetaucht, dessen Temperatur man dann bis auf 110° erniedrigt; es soll ein der Vulkanisierung des Kautschuks ähnlicher Vorgang eintreten. 6. Verfahren von Powell: Die Hölzer werden mehrere Stunden in eine siedende Zuckerlösung getaucht, der je nach Bedarf ganz geringe Mengen geeigneter Salze zugefügt werden. With.

**Die Konservierung von Eisenbahnschwellen. Eindringen der Wärme in das Holz.** (Le Génie Civ. 50, 444—445 [1907].)

Die französische Staatseisenbahnverwaltung hat es für angebracht erachtet, die Frage der Konservierung des Holzes, im besonderen der Eisenbahnschwellen von Grund aus untersuchen zu lassen, und hat mit dieser Untersuchung Prof. H. Devaux-Bordeaux und Dr. H. Bouygues beauftragt. Der erste Teil dieser Arbeiten, die noch nicht beendet sind, betrifft das Eindringen der Wärme in das Holz. Durch die eingehenden Versuche der genannten Forscher sowohl mit besonderen zylinderförmigen Holzblöcken, wie mit Schwellen ist erwiesen, daß, entgegen der bisherigen Annahme, das Holz beim Behandeln mit Dampf immer an Gewicht zunimmt, weil es Wasser absorbiert. Die Gewichtsvermehrung, die beim Einpressen von antiseptischen Lösungen nach vorherigem Dämpfen des Holzes beobachtet wird, rührt nicht ausschließlich von dem Eindringen jener Lösungen her, sondern auch von Wasser, das durch das Dämpfen hineinkommt. — Weiter wurde der Temperaturverlauf festgestellt bei Schwellen, die in folgender Weise behandelt wurden: 30—35 Minuten lang Dampf von 110°, dann 40 Min. Vakuum von 60 mm Quecksilber, hierauf 20—25 Min. Eintauchen in ein Gemisch von Kreosot und Chlorzink von 80—90° bei 6 kg Druck. Es ergab sich, daß die Temperatur im Innern der Schwelle nie sehr hoch ist; nur unter Bedingungen, wie sie in der Praxis nicht möglich sind, stieg sie

über 60°, meist hält sie sich um 50°. Dies ist auch für die Sterilisation des Holzes sehr wichtig, da man annehmen kann, daß in den Teilen, zu welchen die

Wärme nur in unzureichendem Maße kommt, auch die Sterilisation durch die antiseptischen Flüssigkeiten nicht sicher ist. *Wth.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

#### Der sizilianisch-amerikanische Schwefelkrieg.

Zwischen dem italienischen Consorzio und der Union Sulphur Co. of Louisiana ist Krieg ausgebrochen. Der Grund hierfür ist einfach darin zu suchen, daß die Weltproduktion an Schwefel, seitdem die amerikanische Gesellschaft sich daran beteiligt, größer als der Weltverbrauch gewesen ist, und daß sich die beiden Konkurrenten die Absatzgebiete streitig zu machen suchen. Seitdem der amerikanische Markt infolge des Abbaues der Schwefelablagerungen in Louisiana verloren gegangen ist, haben sich die Lagervorräte von sizilianischem Schwefel immer mehr angehäuft, bis sie sich zu Anfang dieses Jahres auf 400000 t beliefen. Das von der italienischen Regierung eingesetzte Consorzio hoffte, durch Einschränkung der sizilianischen Produktion einer weiteren Aufhäufung von Vorräten vorzubeugen und gleichzeitig die alten Vorräte allmählich abstoßen zu können, und traf mit der amerikanischen Gesellschaft ein Abkommen, demzufolge der europäische Markt dem Consorzio, der amerikanische Markt dagegen der Union Co. überlassen bleiben sollte. Eine Zeitlang ging alles gut, und es hatte auch den Anschein, als ob das Consorzio sein Ziel, die Abstoßung der großen Vorratsmengen, erreichen werde. Indessen Veränderungen in der Leitung des Consorzio, wie auch anderweitige Einflüsse führten zur Aufhebung dieses Abkommens. Zu Anfang des Sommers fand in Rom eine Konferenz zwischen Vertretern der beiden Gesellschaften statt, auf welcher von seiten der Sizilianer eine Teilung des amerikanischen Marktes und die Fernhaltung des amerikanischen Schwefels vom europäischen Markt verlangt wurden. Der Vertreter der Union Sulphur Co. konnten jedoch auf diesen Vorschlag nicht eingehen, da er gegen die amerikanischen Gesetze, betreffend die Vernichtung der Konkurrenz (*nestrainment of trade*) verstieß, worauf, wie die italienischen Tageszeitungen damals berichteten, der italienische Ackerbauminister Cocco Ortu, gedroht haben soll, die amerikanische Schwefelindustrie mit der ganzen Macht seiner Regierung hemmen zu wollen, falls ihre Bedingungen nicht angenommen würden. Mit dem Versuch, diese Drohung auszuführen, ist denn auch inzwischen begonnen worden. Mitte August wurde sizilianischer Schwefel in Neu-York zum Preise von 19,50 Doll. für 1 Tonne zum Kauf angeboten, während der amerikanische zu jener Zeit zu 22,12 $\frac{1}{2}$  Doll. verkauft wurde. Damit warder Kampf eröffnet. Am 19. September trafen in Neu-York 14 000 t Schwefel aus Sizilien ein, der zu dem herabgesetzten Preise verkauft wurde, so daß sich auch die amerikanische Gesellschaft gezwungen gesehen hat, ihren Preis damit in Einklang zu bringen. Außerdem aber hat sie sich an das Justizdeparte-

ment in Washington mit einem Gesuch um Schutz gewandt unter der Begründung, daß das sizilianische Schwefelmonopol einen Vernichtungskampf gegen die amerikanischen Konkurrenten begonnen habe. Von dem Bundesgeneralanwalt ist hierüber das folgende Bulletin der Presse übermittelt worden:

„Bei dem Justizdepartement ist von der Union Sulphur Co. of Louisiana eine Beschwerde darüber eingereicht, daß ein italienisches Syndikat, welches mit der italienischen Regierung in Verbindung steht, sie aus dem amerikanischen Markt zu vertreiben sucht. Dem Departement ist dargelegt worden, daß das Schwefelgeschäft der Welt im großen ganzen sich auf die Produktion der Schwefelmine in Louisiana und die Produktion der sizilianischen Schwefelminen verteilt; daß die italienische Regierung eine Korporation, genannt Consorzio Obligatorio, gebildet hat, welche die sizilianischen Minen verwaltet; daß das Consorzio den europäischen Markt versorgt, auf welchem die amerikanische Gesellschaft mit Rücksicht auf die Frachtgebühren nicht in Wettbewerb treten kann; und daß jetzt das Consorzio, in Verbindung mit zwei hiesigen Firmen, die amerikanische Gesellschaft zu unterbieten und aus dem amerikanischen Markt zu treiben sucht. Die beschwerdeführende Gesellschaft erklärt, daß dies die zugestandene Absicht der mit der italienischen Regierung in Verbindung stehenden Personen ist und daß ein Agent jener Regierung nach hier gekommen ist, um Kontrakte usw. abzuschließen, denen zufolge das italienische Produkt unter dem Kostenpreise der italienischen Eigentümer geliefert werden wird, falls sich dies als notwendig herausstellt, um den amerikanischen Rivalen zu vernichten. Die Beschwerdeführerin äußert sich dahin, daß die Abschnitte 75 und 76 des Wilson-Tarifgesetzes, betreffend die Vereinigung von Personen oder Korporationen, von denen eine sich mit der Einfuhr irgend eines Artikels befaßt, und Abschnitt 6 des Sherman-Antitrustgesetzes, welches die Beschlagnahme und Kondemnierung von Eigentum gestattet, welches den Gegenstand einer Vereinigung zur Beschränkung des Handelsverkehrs bildet, auf diesen Fall Anwendung haben und die Beschlagnahme eines Kargos Schwefels, das demnächst von Sizilien in Neu-York eintreffen wird, begründen.“

Wie die Union Sulphur Co. in dem Vorgehen des Consorzio eine Handelsbeschränkung im Sinne des Gesetzes finden will, ist schwer zu verstehen, hat doch jeder Geschäftsmann das Recht, seine Ware zu irgend einem Preise auf den Markt zu bringen, auch mit Verlust und auch, wenn dadurch seine Konkurrenten gezwungen werden, gleichfalls unter Verlust zu verkaufen. Auf die Entscheidung des Justizdepartements und die weitere Entwicklung der Angelegenheit darf man mit Recht gespannt sein. *D.*