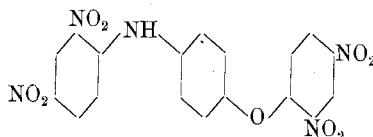


Neuerdings hat man die beschriebenen Körper mit einem zweiten Molekül Dinitrochlorbenzol kondensirt und gelangt beispielsweise zu einem Körper von der Constitution



Die Überführung der beschriebenen Diphenylaminlderivate in Farbstoffe erfolgt durch einfaches Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien. Die zur Trockene eingedampfte Reactionsmasse gelangt in der Regel ohne weitere Reinigung in den Handel. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Wasch- und Lichtechtheit aus. Durch Chromiren und Kupfern wird die Nuance nur selten verändert.

Hierauf trägt Dr. Wenzel über die Untersuchungen vor, die über die Derivate der

Phloroglucincarbonsäure angestellt wurden. Bei der Behandlung des Silbersalzes der Phloroglucincarbonsäure entstehen der Ester der Säure, der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure und freie Säure. Die Ester zeigen einen gewissen Widerstand gegen die Acetylierung, indem mit Essigsäureanhydrid nur Diacetat resp. das Monacetat gebildet werden. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen die Triacetate. Die Methyläthercarbonsäuren konnten sowohl durch Einwirkung von Diazomethan auf die Carbonsäuren, als durch Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die entsprechenden Phloroglucinäther erhalten werden. Durch Jodmethyl und Kali konnte man zur Methylphloroglucinmethyläthercarbonsäure gelangen, welche bei der Abspaltung von Kohlensäure den Methylphloroglucinmethyläther vom Schmp. 117° ergibt, den bereits Böhm als Spaltungsproduct des Aspidins aufgefunden hat.

F. K.

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Wasserdichtmachen von Faserstoffen durch unlösliche Schwermetall-Wolframate und Öl- oder Fettsäuren oder dergl. (No. 119 101. Vom 17. Februar 1900 ab. Dr. George Grant Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg.)

Nach Versuchen des Erfinders gehen die in Wasser unlöslichen Wolframate der Schwermetalle (Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Zinn, Blei, Kobalt, Mangan, Cadmium, Quecksilber) mit den aus den Fetten oder Ölen oder Wachsarten gewinnbaren Öl- oder Fettsäuren eigenthümliche Verbindungen ein, welche durch Wasser nicht netzbar sind. Ein Studium des Verhaltens der auf verschiedene Stoffe, wie z. B. auf Textilfasern und Gewebe, Filz, Leder, Papier aufgebrachten, in Wasser unlöslichen Schwermetall-Wolframate hat ergeben, dass durch Behandlung derselben mit den aus Fetten, Ölen und Wachsarten gewonnenen Fett- oder Olsäuren ebenfalls die Unnetzbarkeit des Überzuges und damit der Stoffe, welche dabei wasserdicht werden, erzielt wird. Beispiele: 1. 346 g frisch gefälltes Kupferwolframat werden bei 40° C. mit 1128 g Ölsäure erwärmt, das entstandene Product in 500 ccm Benzin und 1000 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, der Stoff mit der Lösung imprägnirt und getrocknet. 2. Der Stoff wird mit folgender Lösung imprägnirt:

a)	{ wolframsaures Natron	100 g,
	Wasser	350 g,
b)	{ ölsaures Natron, 10-proc. Lösung .	300 g,
	Wasser	250 g.

a) und b) werden gemischt, gut umgerührt und auf 1 Liter gebracht. Dann wird getrocknet und mit einer Lösung von Eisensulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat oder Zinchlorür — je 160 g im Liter — behandelt, gespült und getrocknet.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinnstn., Ge-

weben, Filz, Leder, Papier), gekennzeichnet durch das Erzeugen von Verbindungen aus einem in Wasser unlöslichen Wolframat eines Schwermetalls, (Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Zinn, Blei, Kobalt, Mangan, Cadmium, Quecksilber) oder seiner Ammoniakverbindung (Kupfer- oder Zinkwolframat-Ammoniak) und aus einer der folgenden organischen Verbindungen auf der Faser, nämlich gesättigten oder ungesättigten Öl- oder Fettsäuren, ihren löslichen Salzen, ihren Sulfoderivaten, oder deren löslichen Salzen, Fetten, Ölen, Wachsarten oder Harzseifen. 2. Abänderung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 dahin, dass Mischungen oder Verbindungen aus einem in Wasser löslichen Wolframat und einer der vorstehend erwähnten organischen Verbindungen mit einem Schwermetallsalz, welches ein in Wasser unlösliches Wolframat bilden kann, behandelt werden.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. (No. 119 059. Vom 23. Juli 1898 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In der Patentschrift 52 000 ist ein Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren beschrieben, welcher aus einem Contactcylinder von Gusseisen besteht, der mit Thonringen ausgefüllt und dicht mit, seitliche Ränder besitzenden Schalen gefüllt ist, deren Böden durchlöchert sind, und in welchen die Contactmasse enthalten ist, um ihr Zusammenballen zu verhüten. Diese Anordnung ist in dem in der Patentschrift 113 932¹⁾ beschriebenen Verfahren zur quantitativen Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Entfernung der überschüssigen Reactionswärme durch regelbare äussere Kühlung nicht ver-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1037.

wendbar, weil diese Kühlung sowohl durch die seitlichen Ränder der Schalen als auch noch durch die eingelegten Thorringe verhindert wird; ferner gestatten die über einander gesetzten Schalen seitlich den Gasen freien Durchgang, so dass sich ein Theil dieser Gase der Reaction entzieht. Diese Übelstände werden völlig vermieden mit Hülfe eines Apparates, welcher eine derartige Anordnung der Contactmasse enthält, dass jedes Gastheilchen durch eine sehr grosse Schicht Platincontactsubstanz strömen muss, während zugleich die dauernde Durchlässigkeit der letzteren durch ihre Zerlegung in eine grosse Anzahl von einander getrennter und auf einander keinen Druck ausübender, von aussen kühlbarer Contactelemente gewährleistet ist.

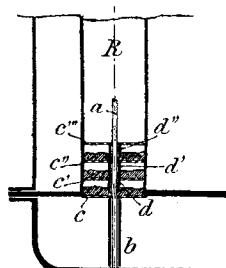


Fig. 5.

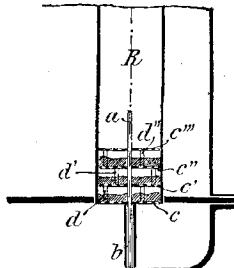


Fig. 6.

Wie Fig. 5 zeigt, wird in das Contact *R* ein Stab *a* eingestellt, der auf den Deckel sich aufstützt und dazu bestimmt ist, als Leitstange beim Einfüllen der Contactmasse zu dienen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, dass man zunächst über den Stab *a* ein Rohrstück *b* steckt, das bis in das Contactrohr hineinragt. Auf dieses Rohrstück *b* lässt man eine perforierte Platte (Blech oder Sieb) *c* fallen und breitet auf dieser so viel Contactmasse gleichmässig aus, dass nicht nur die Durchlochungen der Platte, sondern auch der zwischen der Peripherie der Platte und der inneren Rohrwand nothwendigerweise verbleibende offene ringförmige Raum vollkommen mit Contactmasse überdeckt wird. Ist so der erste Träger der Contactmasse mit dieser beschickt, so lässt man über *a* einen kleinen Rohrabschnitt *d* fallen, fügt wieder eine perforierte Platte *c'* darüber, beschickt diese mit Contactmasse, fügt wieder einen Rohrabschnitt *d'* nach und so fort, soviel als Schichten nothwendig sind. Man kann auch an Stelle der Rohrabschnitte *d d' ...* kleine Dreifüsse benutzen, wie dies in der Skizze Fig. 6 angedeutet ist.

Patentanspruch: Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefriger Säure und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen nach dem Contactverfahren, gekennzeichnet durch die röhrenförmige Ausgestaltung des die Contactmasse enthaltenden Apparates, welcher sowohl die bequeme Heizung als auch die Kühlung, überhaupt die Erhaltung der zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid geeigneten Temperatur gestattet, und in welchem die Contactmasse in dünnen, von einander getrennten Schichten auf durchlochten und über einander gelagerten, durch Stützen oder Stifte gehaltenen, den Querschnitt des Rohres genau ausfüllenden Platten angeordnet ist.

Apparat zur Concentration von Schwefelsäure. (No. 118880. Vom 4. Januar 1900 ab. Georg Krell in Bruchhausen b. Hüsten i. W.) Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Bleirohr, welches durch ein Ölbad erhitzt wird. Wenn man Kammersäure in einem Bleirohr concentriert, so ergiebt sich der schwerwiegende Übelstand, dass, sobald die Temperatur der das Bleirohr durchfliessenden Säure 200 bis 220° C. erreicht, plötzlich eine heftige Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blei stattfindet, so dass letzteres unter Gasentwicklung zerfällt. Verbindet man das Concentrationsrohr mit einer Vacuum-pumpe, damit obige Temperaturen nicht erreicht werden, so liegt die Gefahr nahe, dass das bei den in Frage kommenden Temperaturen widerstandsfähige Bleirohr durch den äusseren Luftdruck zusammengequetscht wird. Dieser Gefahr wird dadurch vorgebeugt, dass das Bleirohr auf seiner inneren Seite mit Versteifungsplatten versehen wird, und zwar derart, dass die einzelne Versteifungsplatte gegenüber der Rohrwandung beweglich bleibt. Diese das Bleiconcentrationsrohr verstiefenden Platten sind, um die Circulation der Säure zu ermöglichen, mit Öffnungen versehen, und zwar am besten derart, dass die Circulationsöffnungen für die Flüssigkeit sich abwechselnd in der Nähe des Bodens des Rohres und abwechselnd in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels befinden, so dass die Säure genötigt ist, einen Schlangenweg durch das Rohr zu nehmen. Es sind ferner in den Einsatzplatten oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ebenfalls Öffnungen vorgesehen, durch welche der Dampfraum des Concentrators communicirt. Zweckmässig ist es,

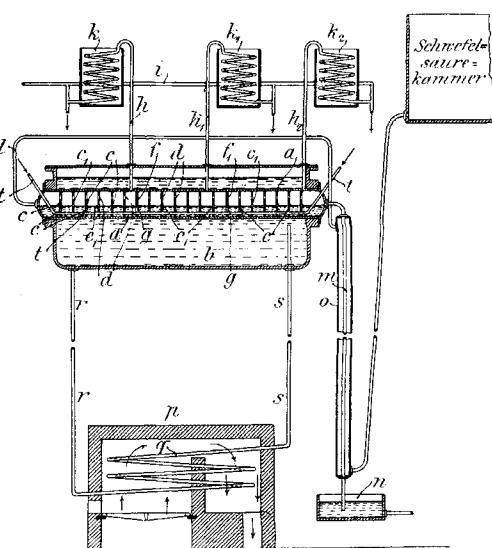


Fig. 7.

wenn einige Platten eingeschaltet sind, welche keine Communication für den Dampfraum haben, um eventuell in der Lage zu sein, Destillationsäuren verschiedener Concentration zu gewinnen, wie man es bereits mit anderen Apparaten versucht hat. Es ist *a* (Fig. 7) das im Ölbad *b* liegende Bleiconcentrationsrohr. Die Bleischeiben oder Einsätze sind mit *cc₁* bezeichnet und haben abwechselnd die Form nach Fig. 8 und 9. Alle diese Scheiben

tragen in ihrem oberen Theile die Öffnungen *d*, durch welche der Dampfraum des Concentrationsrohres bez. seiner einzelnen Abtheilungen communicirt. In dem unteren Theil der Einsatzscheiben *cc₁* befinden sich die Öffnungen *ee₁* für den Durchtritt der Schwefelsäure. Der Apparat kann ferner noch mit einem durchlöcherten Röhrchen *t* versehen sein, welches am Boden des Concentrationsrohres liegt und welches dazu dienen kann, heisse Gase zur Beschleunigung der Verdampfung zuzuführen. Die den Dampfraum des Rohres zerlegenden Wände sind mit *ff₁* bezeichnet, welche im Übrigen ebenfalls zur Versteifung des



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

Rohres dienen; diese sind in Fig. 10 gesondert dargestellt. Durch diese Scheiben *ff₁* wird der Dampfraum des Rohres z. B. in drei Abtheilungen getheilt, welche durch Leitungen *h h₁ h₂* mit einer gemeinsamen Vacuumleitung *i* in Verbindung stehen. Dadurch, dass durch die Vacuumpumpe die Dämpfe aus den gesonderten Theilen des Rohres abgesogen werden, erhält man aus den zwischengeschalteten Kühlern *k k₁ k₂* Destillationssäuren verschiedener Stärken. Nachdem die Schwefelsäure das Rohr *a* passirt hat, in welches sie z. B. als Kammersäure von 50° B. eingetreten ist und welches sie z. B. als concentrirte Säure von 64 bis 65° B. verlässt, fällt sie durch ein mindestens 5 m langes Absfallrohr *m* in ein Sammelgefäß *n*. Die Temperatur der im Rohr *m* absteigenden Schwefelsäure kann dadurch noch ausgenutzt werden, dass die Kammersäure in einem nach Art eines Liebig'schen Kühlers das Rohr *m* umgebenden Rohr *n* im Gegenstrom gegen die Schwefelsäure vorgewärmt wird. Die Beheizung durch das Ölbad ist in der Ausführung der Fig. 7 als circulirende Beheizung gedacht, bei welcher eine das circulirende Öl enthaltende Schlange *q* in einer Feuerung *p* liegt und mit ihren beiden Enden *r s* mit dem Ölbad derart in Verbindung steht, dass eine Circulation des in *p* vorgewärmten Öles aus dem Bade *b r q s* stattfindet.

Patentansprüche: 1. Bleiconcentrationsrohr für Schwefelsäureconcentration im Vacuum, dadurch gekennzeichnet, dass das Concentrationsrohr durch eingesetzte Platten versteift ist, welche mit Öffnungen zur Circulation der Flüssigkeit und zur Communication des Dampfraumes versehen sind. 2. Die Ausgestaltung der Versteifungsplatten bei dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Concentrationsrohr derart, dass sie zwecks Erzielung einer Zickzackführung der Schwefelsäure abwechselnd in der Nähe des Bodens des Concentrationsrohres und in der Nähe des Flüssigkeitsniveaus Öffnungen für den Durchtritt der Säure haben, während durch Öffnungen in den Platten oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Dampfraum des Concentrationsraumes communicirt. 3. Die Vereinigung der Einsatzplatten bei dem in Anspruch 1 bez. 2 gekennzeichneten Concentrationsrohr durch Längsstege zum Zweck, die Einsatzplatten beliebig aus dem Rohr entfernen und wieder einsetzen zu können, wobei die Ver-

einigung sämmtliche Platten umfassen oder auch gruppenweise geschehen kann. 4. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 bez. 2 und 3 geschützten Concentrationsrohres, wonach eine oder mehrere Scheiben ohne Öffnung im Dampfraum des Concentrationsrohres angeordnet sind, zum Zweck, den letzteren in mehrere Abtheilungen zu zerlegen, um aus diesen Abtheilungen die Flüssigkeitsdämpfe einzeln abzu ziehen und zu condensiren.

Darstellung complexer organischer Chromoxydverbindungen. (No. 119042. Vom 25. Dezember 1898 ab. Dr. Gustav Eberle in Stuttgart.)

Über die Einwirkung von Chromsäure auf mehrfach hydroxylierte aliphatische Körper ist bis jetzt nur bekannt, dass dabei direct Kohlensäure und Wasser oder Ameisensäure bez. Essigsäure, Kohlensäure und Wasser entsteht. Anders verläuft jedoch die Einwirkung von Chromsäure auf hydroxylreiche Körper, wenn eine grössere Menge der letzteren, als zur Reduction der Chromsäure eben erforderlich ist, unter Kühlung, eventuell unter schwacher Erwärmung des Reactionsgemisches zur Anwendung gelangt. In diesem Falle findet nur eine schwache, bei grossem Überschuss der organischen Substanz gar keine Kohlensäure-Entwicklung und keine Bildung von Ameisensäure statt, vielmehr resultiren gelbbraune Lösungen, die nach einiger Zeit feste Consistenz und nach 8—10 Tage langem Stehen rein grüne Farbe annehmen. Ein derartiges Reactionsproduct kann z. B. erhalten werden durch gemässigte Einwirkung einer Lösung von 244 g Chromsäure (chemisch rein) auf eine Lösung von 830 g Glycerin 26° in je 1 l Wasser. Die Reactionsmasse, schwer löslich in Wasser, löst sich in wässrigerem Alkali beim Erwärmen leicht auf. Des Weiteren ist das Reactionsproduct leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, wie stärkeren organischen Säuren, und zwar genügt z. B. schon ein Achtel der zur Lösung des vorhandenen Chromoxyds zu Chromsulfat erforderlichen Menge Schwefelsäure. Eine auf diese Weise erhaltene grüne Lösung ändert selbst nach monatlangem Stehen ihre Farbe nicht, und Alkalien sind auf die Lösung ebenfalls ohne erkennbare Einwirkung. Durch starkes Verdünnen wird die Lösung nicht verändert. Wird sie jedoch in verdünntem Zustande zur Siedetemperatur erhitzt, so findet rasch Trübung und reichliche Abscheidung von Chromoxydhydrat statt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung complexer organischer Chromoxydverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Chromsäure oder Chromsalze und Säure auf Glycerin unter Verhältnissen, die nur eine partielle Oxydation dieses Körpers bedingen, einwirken lässt und die entstandenen Reactionsprodukte durch geringe Mengen anorganischer oder organischer Säure, die, wenn sie von Chromsäure nicht oxydiert wird, eventuell schon zu Anfang den Ingredienzien zugesetzt werden kann, vollständig in Lösung bringt.

Darstellung primärer Amidobenzhydrole. (No. 119 461. Vom 25. Juli 1899 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Es hat sich gezeigt, dass es gelingt, unter be-

stimmten Bedingungen aromatische Aldehyde mit nur einem Moleköl eines primären Amins zu den Hydrolbasen zu condensiren. Lässt man nämlich den Aldehyd in Gegenwart von Alkoholen auf die Salze primärer Amine einwirken, so erfolgt die Condensation von gleichen Molekülen Aldehyd und Amin zu dem gesuchten Amidobenzhydrol, wobei dieses in Form der Anhydroverbindung erhalten wird. Diese neue Reaction gestattet nun die Ausbildung eines technischen Verfahrens zur Gewinnung primärer Amidobenzhydrole. Dasselbe besteht darin, dass man den Aldehyd mit dem Salze des zu verwendenden primären Amins in Gegenwart von Alkoholen condensirt.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von primären Amidobenzhydrolen, darin bestehend, dass man einen aromatischen Aldehyd in Gegenwart von Alkoholen mit der äquivalenten Menge eines primären Amins condensirt, wobei dieses entweder ganz oder wenigstens zum Theil in Form seines Salzes mit einer Mineralsäure zur Anwendung gelangt. 2. Die Abänderung des Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle

der molecularen Mengen Aldehyd und Amin die entsprechenden Benzylidenverbindungen mit einer Mineralsäure in Gegenwart eines Alkohols behandelt.

Klasse 38: Holzbearbeitung und -Conservirung.

Imprägniren von Holz und Faserstoffen.
(No. 119574. Vom 2. Juni 1900 ab. Dr. A. Beddies in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Imprägniren von Holz und Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass durch Digestion von Humuserde (Torf) eine conservirend wirkende Lösung gewonnen und diese mit den bekannten anorganischen und organischen Imprägniermitteln zum Imprägniren von Holz und Faserstoffen benutzt wird, zum Zweck, die in der Humuslösung selbst enthaltenen Conservierungsmittel und organischen Substanzen in (trockenen) lederartigen, dünnen Schichten im Holzzellgewebe mit den hinzugefügten anderen Imprägniersalzen zusammen abzulagern, um letztere gegen Auswaschung und Verflüchtigung zu schützen.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Erzeugung und Absatz von schwefelsaurem Ammoniak im Jahre 1900 und in den Vorjahren.¹⁾

Die Weltproduktion von schwefelsaurem Ammoniak i. J. 1900 wird auf 493 000 t geschätzt; sie verteilt sich auf die einzelnen Produktionsländer im Vergleich mit den beiden Vorjahren folgendermaassen:

	1900	1899	1898
	in Tonnen		
Grossbritannien . . .	210 000	208 000	196 500
Deutschland . . .	120 000	110 000	100 000
Ver. Staaten v. Amerika	58 000	52 000	49 000
Frankreich	37 000	36 000	35 000
Belgien, Holland, Schweden, Norwegen und Dänemark . . .	33 000	32 000	30 000
Österreich, Russland, Spanien und andere europäische Länder .	35 000	30 000	30 000
Zusammen	493 000	468 000	440 500

Der Werth der erzeugten Menge im letzten Jahre beträgt nach dieser Schätzung ungefähr 130 Mill. Fr.

An der Spitze der Producenten steht Grossbritannien, wo nach sachverständiger Schätzung (der Firma Bradbury & Hirsch in Liverpool) gewonnen wurden:

	1900	1899	1898	1897	1896	1895
	1000 Tonnen					
bei der Gaserzeugung . .	138	136	130	133	127	119,6
aus Hochöfen . .	18	18	17,7	18	16,5	14,6
aus Schiefer . .	39	38,5	37,3	37	38	38,3
aus Koksofen . .	15	15	11,5	10	9	7
Zusammen	210	207,5	196,5	198	190,5	179,5

Von der gewonnenen Menge schwefelsauren Ammoniaks wurden in denselben Jahren aus Grossbritannien ausgeführt:

Bestimmungsland	1900	1899	1898	1897	1896	1895
	1000 Tonnen					
Spanien . . .	37,5	38,3	31,5	27,2	21,0	22,2
Deutschland u.						
Belgien . .	32,6	33,6	42,2	55,2	43,4	40,3
Frankreich . .	11,7	10,0	16,0	23,1	12,8	7,3
Java . . .	11,5	13,6	8,3	6,8	8,3	5,9
Holland . . .	10,3	8,4	10,2	9,8	7,0	7,1
Ver. St. v. Amer.	9,5	8,2	4,7	8,9	9,8	11,6
Brit.-Guayana .	7,6	5,2	6,3	4,9	6,8	6,2
Indien . . .	5,5	4,8	4,9	4,0	4,3	2,4
Andere Länder	19,1	18,3	12,8	13,1	12,6	8,7
Zusammen	145,8	140,4	136,9	153,0	126,0	111,7
Danach verblieben in Grossbritannien .	64,7	67,6	59,6	45,0	65,0	67,8

Während also die Erzeugung sich in fast stetig aufsteigender Linie bewegte, ging seit 1897 die Ausfuhr nach den Hauptbestimmungs ländern Deutschland und Belgien bedeutend zurück, hob sich dagegen nach Spanien und den meisten anderen Ländern, so dass 1900 der Export nicht viel hinter der grössten in diesen Jahren erreichten Höhe von 1897 zurücksteht.

Deutschland erzeugte nach der obigen Zusammenstellung nach Grossbritannien die erheblichsten Mengen. Rechnet man zu der Production dieses Landes in den drei Jahren 1900, 1899 und 1898 die hauptsächlich aus Grossbritannien erfolgte Zufuhr mit 23,1, 29,0 und 30,3 Tausend Tonnen, so erhält man einen verfügbaren Vorrath von 148,1, 189,0 und 130,3 Tausend Tonnen. Hiervon wurden ausgeführt, namentlich nach Belgien und den

¹⁾ L'Engrais. Reichs- und Staatsanzeiger.