

Hr. Weith berichtet über Carbotriphenyltriamin, Hr. V. Meyer über Dampfdichtebestimmung von solchen Körpern, welche Quecksilber oder Woodsches Metall angreifen, Hr. W. Michler über aromatische Sulfone und Tetramethylharnstoff, Hr. Züblin über gemischte Azoverbindungen, Hr. Fischli über die Constitution des Brenzcatechins. Hr. Lunge über salpetrige Säure; Hr. Gräbe über Alizarinblau und Hr. Grete über Bestimmung der Salpetersäure.

Die Herren Vortragenden werden soweit dies bis jetzt noch nicht geschehen ist, direct berichten.

### 509. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

J. A. W. Wolters in Kalk. Verfahren der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Erwärmen von wasserfreiem sauren schwefelsauren Natrium mit wasserfreiem schwefelsauren Magnesium. (D. P. No. 3110, v. 5. März 1878.) Durch Erhitzen von Glaubersalz mit Schwefelsäure wird wasserfreies saures schwefelsaures Natrium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ) dargestellt, welches bei einer Temperatur, bei welcher dasselbe eben flüssig ist, auf das Magnesiumsulfat einwirkt. Es bildet sich die Doppelverbindung der beiden Salze und  $\text{SO}^3$  wird frei, welches bei etwas erhöhter Temperatur abdestillirt. Die Doppelverbindung wird durch Krystallisation in die beiden Salze geschieden, welche wieder zur Fabrikation des Anhydrids dienen. Der Hauptwerth des Verfahrens liegt darin, dass das Schwefelsäureanhydrid bei so niedriger Temperatur frei wird, dass die Apparate aus allen möglichen in Betracht kommenden Materialien hergestellt sein können, und dass ausserdem eine sehr hohe Ausbeute erzielt wird.

Adolf Frank in Charlottenburg. Apparat zur continuirlichen Darstellung von Brom in Gefässen, durch welche sich der Chlorstrom in entgegengesetzter Richtung bewegt, wie die bromhaltige Lauge. (D. P. No. 2251, v. 20. September 1877.) Während bisher die Bromlauge mit den chlorentwickelnden Stoffen in denselben Gefässen zusammengebracht wurden, wodurch das Verfahren ein intermittirendes wurde, indem diese Gefässe nach jeder Destillation von den (immer noch Brom enthaltenden) Rückständen entleert wurden, wendet der Erfinder terrassenförmig angeordnete Gefässe an, welche durch Röhren mit Hähnen unter einander verbunden sind, und in welchen die Bromlauge einem, in getrennten Generatoren entwickelten Strom von Chlorgas und Wasserdampf entgegenfliesst. Das in den untersten Gefässen in Folge des Ueberschusses an Chlor sich bildende Chlorbrom macht, wie das Chlor aus den Bromverbindungen, das Brom frei, so dass schliesslich nur Brom und Wasserdampf in die Condensationsvorrichtung gelangt. Sobald die Destillation im untersten Gefäss

vollendet ist, wird der Inhalt in ein Kochgefäß abgelassen, in welches nur Wasserdämpfe eintreten, um das noch gelöste Brom und Chlor in das aus dem nächsthöheren Gefäße mittlerweile wieder gefüllte unterste Destillationsgefäß zurückzuschicken. Auf diese Weise werden fast ganz chlorfreie Mutterlaugen erhalten.

Peter Spence in Manchester verarbeitet das Eisenoxydhydrat, welches zur Reinigung von Leuchtgas gedient hat, in höchst zweckmässiger Weise. (Engl. P. No. 4118, v. 5. November 1877.) Das benutzte Oxyd wird zunächst in geeigneten Reservoirs mit Wasser ausgewaschen, um etwa darin enthaltene Ammoniakverbindungen zu entfernen. Danach wird die Masse an der Luft wieder getrocknet. Sodann wird eine Menge Kalk gleich der Hälfte vom Gewicht des Oxyds gelöscht und das trockene Hydrat innig mit demselben vermischt. Die Mischung wird in eisernen Gefässen mit doppeltem Boden mit warmem Wasser (nicht über 70° C.) ausgelaugt. Aus der leicht angesäuerten Lösung wird mittelst Eisenchlorid Berliner Blau gefällt. Dies wird als solches gewonnen oder zur Darstellung von Blutlaugensalz benutzt. Nachdem das Eisenoxyd alles Ferrocyancalcium abgegeben hat, wird es in denselben Behältern mit Wasser zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine Lösung von Calciumpolysulfiden, aus welcher mittelst Salzsäure Schwefel gefällt wird. Das so extrahirte Eisenoxyd dient wiederum zur Reinigung von Leuchtgas.

Henry Bollman Condy in London. Behandlung thonerdehaltiger Mineralien, um das Eisen daraus zu entfernen. (Engl. P. No. 4618, v. 6. December 1877.) Diesen Zweck erreicht der Erfinder durch Reduction der in Alaunerde, Kaolin oder Thon enthaltenen schwer löslichen Eisenoxydsalze. Dadurch wird entweder bewirkt, dass die Eisenverbindungen in verdünnten Säuren oder die Thonerdeverbindungen in Wasser, löslich werden. Die Reduction wird ausgeführt durch Erhitzen des Minerals mit dem festen Sulfid eines Alkalis oder einer alkalischen Erde in einem geschlossenen Ofen, oder in feuchtem Zustande durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder einem Sulfid. Anstatt bei dem trockenen Verfahren Schwefelnatrium etc. anzuwenden, kann auch eine Mischung des betreffenden Sulfats mit Kohle genommen werden. Wenn das lösliche, aber trockene (Natrium-) Sulfid in genügender Menge angewendet wird, so entsteht Schwefel-eisen und eine in Wasser lösliche Verbindung von Thonerde, Schwefel und Natrium, welche der Erfinder als Natriumsulfoaluminat bezeichnet. Aus der Lösung derselben wird durch Kohlensäure oder Essigsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung der betr. Alkalisalze, reine Thonerde gefällt. Auf 51 Th. Thonerde sind vom Schwefelnatrium 39 Th. anzuwenden, um Natriumsulfoaluminat mit 1 Atom Na, 78 Th., um das Salz mit 2 Atomen Na, und 117 Th., um das mit 3 Na zu bilden.

Um das Eisen löslich zu machen, ohne dass die genannte Thonerdeverbindung entsteht, wird das Mineral (Bauxit etc.) in Wasser angerührt mit Schwefelwasserstoff oder einem löslichen Sulfid behandelt. Das Eisenoxyd wird zu Oxydul und Sulfid reducirt. Durch darauf folgendes Digeriren der Masse mit verdünnter Salzsäure wird alles Eisen gelöst und kann durch Decantation und Auswaschen entfernt werden. Die Menge des anzuwendenden Sulfids richtet sich nach der Menge des vorhandenen Eisens.

L. H. E. Clair Anthony in Toulouse. Fabrikation von Gas. (Engl. P. No. 4134, v. 6. November 1877.) Das Gas wird durch Destillation von Knochen, Thier- und Fäcalstoffen in Retorten bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  bis  $500^{\circ}$  gewonnen. Das Gas passirt zunächst Kühler, um Ammoniakwasser und Theer abzuscheiden. Sobald kein Gas mehr sich entwickelt, wird Dampf auf die glühenden Kohlen geblasen, wobei Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen und zu Heizzwecken dienen, während das durch Destillation erhaltene Gas, seines Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen wegen, eine grosse Leuchtkraft besitzt. Als Nebenproducte werden erhalten Knochenkohle, Ammoniakwasser und Theer, verkohlte Thierstoffe mit Gehalt an Alkalien, alkalischen Erden, Phosphaten, Ammoniak, welche einen guten Dünger bilden.

James Denton Bong in London erzeugt Gas aus Abfallstoffen und Fäcalien, indem er dieselben mit 10 pCt. Colza- und Paraffinölen in der Weise mischt, dass aus einem getheilten Reservoir abwechselnd die Abfallstoffe und die Oele in einen Trichter treten, von dem aus die Mischung durch eine Röhre in die erste zum Glühen erhitze Retorte geleitet wird. Das entstandene Gas passirt noch mehrere Retorten und wird durch Wasser und darauf durch Kalk gereinigt. (Engl. P. No. 4530, v. 30. November 1877.)

Matthew Hilton in Prestwich. Fabrikation von Leuchtgas. (Engl. P. No. 4576, v. 3. December 1877.) Das Verfahren ist möglichst automatisch und continuirlich. Vermittelst einfacher Räder- vorrichtungen rotiren die Retorten. Die aus dem Ofen hervorragenden Enden der Retorten stehen durch Stopfbüchsen mit Asbestpackung mit zwei nicht rotirenden Behältern in Verbindung, von denen der vordere die Kohle aufnimmt, der an der Rückseite die Coks abgiebt. Aus dem letzteren führt eine nach oben gehende Röhre das Gas fort. Die zerkleinerte Kohle wird durch Mechanismen in ein trichterartiges Gefäss gebracht, welches oben hydraulischen Verschluss hat. Ausserdem befinden sich daran zwei Hähne, welche die Kohlezufuhr reguliren. Die Kohle gelangt aus dem Trichter in eine horizontale Röhre, in welcher sich eine archimedische Schraube dreht oder ein Kolben sich hin und her bewegt. Dadurch wird die Kohle in die etwas nach hinten geneigte rotirende Retorte geschoben. Am Ende derselben

angekommen, ist sie vollständig in Coks verwandelt. Vom Boden des festen Endbehälters geht abwärts ein mit Hähnen versehenes Rohr, welches die glühenden Coks in ein horizontales Rohr führt, in welchem dieselben durch eine Schraube ohne Ende auf den Feuerrost geschoben werden und so zur Destillation neuer Kohle dienen. Ein Ueberschuss von Coks gelangt durch eine weiter abwärts führende in Wasser tauchende Röhre in einen Sammelbehälter.

John Hammond in Lewis, Sussex, reinigt Leuchtgas (Engl. P. No. 3817, v. 15. October 1877), indem er Ammoniakgas und Dampf in die Hydraulik leitet. Jenes ist durch Destillation der rohen Ammoniakflüssigkeit mit Kalk gewonnen, also frei von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Nachdem das Ammoniak die Unreinigkeiten des Gases absorbiert hat, wird es in schwefelsaures Ammoniak umgewandelt.

Julius von Quaglio in Stockholm (Engl. P. No. 3980, v. 27. October 1877) benutzt zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff und anderen Schwefelverbindungen die „katalytische Wirkung“ gewisser Metalle. Zu diesen rechnet er Platin in Form von zusammenhängendem Metall oder als Mohr, Iridium, Palladium, Ruthenium, Rhodium, ferner Nickel und Eisen in feinem Pulver. Auch Thonkugeln, die mit Platinchlorid oder Iridiumchlorid durchtränkt sind, können angewendet werden. Die Körper werden in Röhren gelegt, durch welche, unter Erwärmen, das Gas geleitet wird. Wenn die Metalle nicht mehr wirken, so werden sie in einem Luftstrom ausgeglüht. Die Wirkung dieser Metalle ist die, dass Wasserstoff sich mit dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verbindet; der entstandene Schwefelwasserstoff wird dann nachher abgeschieden.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe und Ueberführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate. (D. P. No. 2096 v. 16. December 1877.) Zur Darstellung der Sulfosäuren werden die Basen aus der Fabrikation des Fuchsins und Methylviolets benutzt, ferner die Substitutionsderivate, welche durch Eintritt von Alkoholradicalen in das Rosanilin, sowie durch Einwirkung des Benzylchlorids aus dem Methylviolet entstehen. Zur Sulfosäurebildung wird Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure verwendet.

1) Rosanilinsulfosäure wird folgendermaassen dargestellt. 10 kg Rosanilin, bei 110° getrocknet, werden in 40 kg rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen darf. Die dickflüssige Masse muss sich leicht in Wasser lösen und mit Alkali eine klare Lösung geben. Das Reactionsproduct wird dann in Wasser eingetragen und mit Kalkmilch übersättigt. Das Kalksalz wird vom

Gyps abfiltrirt, durch Fällen mit Soda in das Natronsalz umgewandelt, und dieses wird zur Trockne verdampft. Da dieses hygroskopisch ist, so ist es besser, durch Zusatz von Salzsäure ein saures Natronsalz darzustellen. Statt reinen Rosanilins kann die rohe Fuchsin-schmelze benutzt werden.

2) Zur Darstellung von Methylviolet-Sulfosäure werden 10 kg Methylviolet in 40 kg rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur der Mischung wird auf 100—120° erhalten. Man setzt noch soviel Säure zu, bis die Umwandlung vollendet ist und verfährt wie vorhin. Ein Ueberschuss von Alkali beim Eindampfen ist zu vermeiden.

3) Durch Einwirkung der Alkoholhalogenverbindungen auf die Sulfosäuren oder ihre Salze erhält man Substitutionsproducte. Z. B. 10 kg Rosanilinsulfosaures Natrium werden mit 50 l Wasser, 50 l Alkohol, 750 g Natronlauge von 1.38 Vol.-Gew. unter Zusatz von 1.3 kg Jodäthyl in einem kupfernen Gefäss mit Rücklaufkühler erhitzt, bis eine violettere Färbung eingetreten ist. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge und 1.3 kg Jodäthyl zugegeben u. s. w., bis im ganzen 4.5 kg. Natronlauge und 7.8 kg. Jodäthyl verbraucht sind. Der Inhalt des Gefässes wird darauf mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird mit einer wässrigen Lösung von schwefeliger Säure versetzt. Nach 12stündiger Ruhe lässt sich aus der entfärbten Flüssigkeit das Jod als Kupferjodür wiedergewinnen. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach Entfernung der schwefeligen Säure durch Soda von dem überschüssigen Kupfersalz befreit und nach dem Ansäuern zur Trockne verdampft.

Die grosse Wichtigkeit dieser sauren Farbstoffe beruht darin, dass dieselben die Anwendung saurer Mordants gestatten und eine fast unbegrenzte Reihe von Mischfarben mit Farbstoffen sauren Charakters erzeugen können.

Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard in Paris. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf die sogenannten Phtaleine. (D. P. No. 2618, v. 4. August 1877.) Wie Baeyer schon durch Einwirkung von Brom auf Fluorescein Farbstoffe erhalten hat, so benutzen die Erf. Chlor, oder unterchlorigsaure Salze, um dieselben auf Phtaleine, überhaupt auf die Reactionsproducte zweibasischer Säuren auf Phenole und Diphenole einwirken zu lassen.

Sie nehmen z. B. 1 kg Fluorescein, lösen es in 10 l kaltem Wasser mit einem geringen Ueberschuss von kaustischem Natron und lassen alsdann die Lösung des Chlornatrons oder Chlorkalkes zufließen. Diese Lösung soll 1.7 kg Chlor enthalten; sie wird nach der Gay-Lussac'schen Methode titirt. Die Lösung wird mit einem kleinen

Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es wird hierbei Kohlensäure entwickelt und die Mischung riecht nach Chloroform. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Er ist dann rein genug, um direct angewendet zu werden.

Dieser Körper ist ein gechlorter Farbstoff, den die Erf. Aureosin nennen. Er ist unlöslich im Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien; die concentrirte Lösung ist braun, etwas verdünnt erscheint sie oberflächlich grün, sehr verdünnt scheint sie rosenroth, im durchfallenden Licht mit einem gelblich-grünen Dichroismus.

Aureosin färbt Seide und Wolle ohne Beize mit den nämlichen Farbenerscheinungen. Zum Färben wird der Körper zuerst in ein alkalisches Salz verwandelt, das im Wasser löslich ist. Die Lösung wird sehr schwach angesäuert und die Flotte ist dann für die Färbung bereit.

Wird Aureosin mittelst verdünnter Salpetersäure oder besser, mit Kalisalpeter und Eisessig nitriert, so entsteht ein prachtvoller rother Farbstoff, das Rubeosin. Er bleibt zum grössten Theil in der Essigsäure aufgelöst, wird aber vollständig durch Wasser daraus niedergeschlagen. Man braucht dann nur zu filtriren, den Körper mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Zum Färben wird 1 Theil davon in einer Lösung von  $\frac{2}{3}$  Theilen kohlen-saures Natron in 100 Theilen Wasser aufgelöst; die Lösung wird schwach angesäuert, dann erwärmt und ist zum Färben geeignet.

Josef Nowak's Söhne und Karl Benda in Lhotka und Smichow bei Prag. Verfahren zur Herstellung des Morins und des Cotinins für die Zwecke der Färberei. (D. P. No. 2552, v. 14. October 1877.) 200 kg des geraspelten Holzes, Gelbholz (*Morus tinctoria*), Fisetholz (*Rhus cotinus*) werden mit einer Lösung von 4,5 kg krystallisirter Soda in 500 l Wasser ausgekocht und die erhaltene Brühe in Abdampfschalen bis auf 1.0411 spec. Gew. eingedampft. Bei dieser Concentration wird die anfangs klare Brühe trübe und schlägt beim Erkalten den Farbstoff nieder, der dann durch einfache Filtration von der kalten Flüssigkeit getrennt wird.

Die zurückgebliebene Lösung wird wiederholt mit Soda behandelt.

Die so hergestellten Farbstoffe des Gelbholzes und des Fisetholzes zeigen eine 60 mal grössere Färbekraft als die betreffenden Hölzer.

Sie sind im wesentlichen die reinen Farbstoffe des Gelbholzes und Fisetholzes (das Morin enthält noch die Morin-Gerbsäure), und unterscheiden sich dadurch hauptsächlich von den sonst fabricirten Farbstoff-Extracten oder Lacken, welche immer noch Extractivstoffe der Hölzer, Harz und andere Substanzen enthalten.

Als Antikesselsteinmittel ist L. Thuillard und Froideville und Henry Taponier in Paris eine Mischung von Kartoffelstärke und Aetznatron (Engl. P. No. 4638, v. 7. December 1877), Abraham Joy in Kingswood (Engl. P. No. 4717, v. 12. December 1877) eine Mischung von Melasse (4 Th.), Kalkwasser (14 Th.) und Aetznatron (70 Th.) patentirt worden.

L. Riessmüller und H. Wiesinger in Göttingen. Verfahren zur Zerlegung von Lumpen und Haaren in ein stickstoffreiches Düngemittel, und in Cellulosemasse für die Papierfabrikation. (D. P. No. 2268, v. 24. Februar 1878.) Das Verfahren besteht in der Behandlung der genannten Stoffe mit verdünnter Kalkmilch (4 kg CaO auf 300 kg Wasser). In dieser Flüssigkeit werden 50 kg Masse etwa 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Pressen in Darren lässt sich durch mechanische Mittel die stickstoffhaltige Substanz in Form eines feinen Pulvers leicht von der Cellulose, die ihre Form beibehält, abscheiden.

Ein antiseptisches Mittel, das zum Conserviren von Holz, zum Vernichten von Ungeziefer und vielen andern Zwecken dienen soll, stellt John Jeyes in Plaistow her, indem er 100 Pfd. Kreosot oder Naphtalin, oder einer Mischung von beiden Stoffen und 100 Pfd. Harz zusammenschmilzt und 5 Gallons Natriumhydratlösung von 30° B. dazu setzt. (Engl. P. No. 4636, v. 7. December 1877.)

Oskar Finn Boomer und Henry Rice Randall in Brooklyn. Verbesserungen in der Herstellung von Malzextract. (D. P. No. 2459.) Das fein gemahlene Getreide wird mit verdünnter Lösung von kohlen saurem Kali erwärmt, um darin enthaltene Fettsäuren zu entfernen. Dann wird Malz zugesetzt und das Extract durch Auspressen gewonnen.

R. Mattern in Brandis bei Leipzig. Verfahren zur Herstellung eines bierähnlichen Getränks aus getrockneten und gerösteten Runkelrüben. (D. P. No. 2634, v. 1. Januar 1878.) Die Rüben werden in Scheiben geschnitten, getrocknet und geröstet, und zwar nur so stark, dass der Zuckergehalt nicht verändert wird. Sodann werden sie mit Wasser zwei Stunden lang gekocht. Auf je 1 kg geröstete Rüben nimmt man 25 g Hopfen, welcher ebenfalls im Wasser gekocht und dann dem ersteren zugesetzt wird. Man wendet so viel Wasser an, dass man schliesslich 16 l Bier erhält. Das Product lässt man bis auf 20° C. abkühlen und setzt 20 g Presshefe hinzu, rührt gut um, füllt das Ganze in Flaschen und lässt es bei 15° ungefähr sieben bis acht Stunden lang gären, worauf man die Flaschen verkorkt. Nach drei Wochen ist das Bier trinkbar.

---