

Bestimmung des Zinks im Galmei, von W. Minor (*Chem.-Ztg.* 1889, 1670). Verf. empfiehlt zuerst den Gesamtgehalt an Zink durch Aufschliessen des Erzes mit concentrirter Salzsäure in bekannter Weise zu ermitteln, eine zweite Probe mit verdünnter Natronlauge sorgfältig auszukochen, wobei kohlen-saures und kieselsaures Zink in Lösung gehen, während Schwefelzink ungelöst bleibt, und schliesslich eine dritte Probe 15 Minuten lang mit 50 procentiger Essigsäure zu kochen, wodurch das kohlen-saure Zink extrahirt wird, während Kieselsäure und Blende nicht zersetzt werden. Eine quantitative Trennung des kohlen-sauren und kieselsauren Zinks mit Ammoniak gelingt nicht.

Will.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 4. December 1889.

Metalloide. W. Holzhäuser in Nokia (Finnland). Apparat zur Erzeugung von Schwefligsäure- bzw. Sulfitlösungen. (D. P. 49194 vom 2. April 1889, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem mit Rührwerk versehenen Misch- oder Sättigungsbehälter und einem Ansaugapparat für das Schwefligsäuregas. Zwischen Mischbehälter und Ansaugapparat findet eine beständige Circulation der zu imprägnirenden Flüssigkeit statt.

Chr. Heinzerling in Biedenkopf. Neuerung im Verfahren zur Abscheidung des Chlors aus Gasgemischen unter gleichzeitiger Verdichtung des Chlors zur Flüssigkeit und Apparat hierzu. (D. P. 49280 vom 21. December 1888, Kl. 12.) Das chlorhaltige Gasgemisch wird durch Luft- oder Wasserkühlung auf die gewöhnliche Temperatur gebracht und demselben durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium der Wassergehalt nach Möglichkeit entzogen. Hierauf wird das trockene Gasgemisch mittelst Luftpumpe abgesaugt und auf $1\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Atmosphären comprimirt. Diesem comprimirten Gasgemisch wird die durch die Compression entstandene

Wärme mittelst Wasser- oder Luftkühlung entzogen, und hierauf das auf die gewöhnliche Lufttemperatur abgekühlte Gasgemisch in einem besonderen Luftkühlapparat auf -30 bis -50° C. abgekühlt und in einen Condensator geführt, woselbst es sich auf geringeren Druck ausdehnen kann. Die hier durch die Abnahme der Spannung erzeugte Temperatur-Erniedrigung bewirkt die Verdichtung und Abscheidung des Chlors im flüssigen Zustande aus dem Gasgemisch. Das aus dem Condensator entweichende von Chlor so weit als möglich befreite Gasgemisch wird in den Luftkühler geleitet und dient daselbst zur Kühlung des comprimierten Gasgemisches.

Metalle. F. Knafl in Eibiswald und in Krumbach (Steiermark). Verfahren zur Herstellung blasenfreier Flusseisenblöcke. (D. P. 48874 vom 2. April 1889, Kl. 18.) Der Flusseisenblock wird während des Erstarrens fortwährend um ein geringes Maass gehoben, worauf er wieder fallen gelassen wird, so dass unter der Einwirkung der Trägheit ein Setzen der Masse erzielt wird.

D. J. Reisz, M. Berkovits und J. Bichler in Budapest. Verfahren zur Herstellung einer Nickelzinn-Legirung. (D. P. 49131 vom 5. März 1889, Kl. 40.) 30—50 dg Nickel werden bis zur Rothgluth erhitzt und mit 1 kg auf 150° erhitzten reinen Zinnes vermengt; nachdem die beiden Metalle chemisch verbunden sind, wird die Legirung in eine, in einem besonderen Gefäss bis auf 150° erhitzte reine Zinnmasse im Gewicht von 99 kg hineingegossen und die ganze Masse dann eine Zeit lang umgerührt.

Glas. B. Kastner in Pressath, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung dünner Spiegelscheiben. (D. P. 48936 vom 20. September 1888, Kl. 32.) Das geschmolzene Glas wird auf eine Platte gebracht und zunächst auf eine Dicke von ungefähr 9—10 mm gewalzt, worauf die Platte gekühlt und nochmals auf eine im Ofen befindliche Unterplatte gebracht wird. Diese ist seitlich für die endgültige Dicke der Glasplatte mit Begrenzungslinealen versehen, auf denen die Walze nochmals über die Glasplatte geführt wird, so dass diese blasenfrei und dünn gewalzt wird. Dann wird die Glasplatte langsam abgekühlt.

F. E. Grosse in Berlin. Verfahren zur Herstellung antik irisirender perlmutterartig erscheinender Fenstergläser in geblasener, gewalzter und gepresster Art. (D. P. 49014 vom 18. December 1888, Kl. 32.) Zur Hervorrufung eines spiegelnden, in farbigen Reflexen erscheinenden Lüsters zur antiken Irisirung geblasener und gewalzter Fenstergläser werden letztere sofort

nach dem Niederlegen der Walze und dem Ausbügeln der Glastafeln im Streck- oder Kühlofen mit einem Gemenge von Ammoniumzinnchlorid und einem festen auf das Glas nicht einwirkenden Pulver bestreut oder mit demselben eingehüllt.

Farben. N. K. Morris in Denver (V. St. A.). Neuerungen an Verfahren und Apparaten zur Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 49126 vom 18. September 1888, Kl. 22.) Bisher wurde bei der Darstellung von Bleiweiss das metallische Blei in sein Carbonat mit Hilfe von flüssiger Essigsäure und Kohlensäuregas umgewandelt. Die Essigsäure brachte man in Gefässen in der Reaktionskammer unter, in welche das Kohlensäuregas eingeführt wurde, wobei eine bestimmte Menge der letzteren für die Umwandlung des metallischen Bleies nöthig war. Zur Abkürzung des Processes lässt man Kohlensäuregas und Essigsäure dampfförmig durch die Kammer circuliren, indem dieselben von der einen Seite eingepresst, aus der gegenüberliegenden Seite wieder abgesaugt und dann von Neuem in die Kammer gepresst werden. Das metallische Blei wird als feiner Draht oder Schwamm auf Gerüsten oder dergleichen in die Kammer gebracht. In letztere tritt die Essigsäure von aussen mittelst einer oder mehrerer Rohre, welche von einem geeigneten Behälter nach Gefässen innerhalb der Kammer gehen, ein; die Essigsäure wird durch die Wärme der Kammer, welche durch ein unter dem Boden angebrachtes Dampfrohrsystem erhitzt wird, in Dampf verwandelt. Besagter Boden besteht aus säurebeständigen, mittelst Wasserglas gefügten Ziegeln oder einem anderen, von der Säure nicht angreifbaren Material. Der Umlauf des Gases und der Dämpfe kann mit Hilfe eines Gebläses, welches mit der Kohlensäurezuführung verbunden ist und nach Bedarf von letzterer neue Mengen zuführt, vor sich gehen.

Färberei. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren, thierische Faser mit substantiven Baumwollfarbstoffen echt zu färben. (D. P. 49174 vom 24. Febr. 1889, Kl. 8.) Um mit denjenigen Baumwoll-Azofarbstoffen, welche sich von Paradiaminen ableiten, auch Wolle und Seide walkrecht färben zu können, werden die nach dem üblichen Verfahren gefärbten Faserstoffe noch nachträglich mit Zinksalzen gekocht, wodurch die Bildung äusserst beständiger Zinkfarblacke auf der Faser bewirkt wird.

Appretur. S. A. A. Blandy in London. Herstellung einer Composition für künstliches Leder. (D. P. 49162 vom 8. März 1889, Kl. 39). Die Composition wird durch allmähliches Zusammenschmelzen von 1 Th. Asphalt, 1 Th. Pech, 1 Th. Kolophonium oder

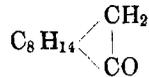
schwarzem Harz, 1 Th. Gyps, 2 Th. Guttapercha und $\frac{1}{8}$ Th. Antimon-sulfid erhalten; die Masse wird zu Platten ausgewalzt. Behufs Erhöhung der Härte wird $\frac{1}{4}$ Th. der Guttapercha durch eine geringe Menge Schwefel ersetzt.

Gespinnstfasern. R. S. Baxter in Brought Ferry und G. D. Macdougald in Dundee (Schottland). Verfahren und Apparat zum Entfernen der Kapsel-faser des Baumwollensamens. (D. P. 49043 vom 30. November 1888, Kl. 29.) Die noch von der Kapsel-faser umgebenen Baumwollensamen werden zunächst mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkt und darauf erhitzt und getrocknet. Hierzu dienen rotirende langgestreckte Drahtgeflecht-cylinder, welche in einem Heizraume liegen und mit inneren Schraubenblättern versehen sind. Indem die Samen diese Cylinder nach einander durchlaufen und getrocknet werden, lösen sich auch die Fasern ab. Die Säure soll so stark verdünnt sein, dass ein Carbonisiren der Fasern nicht stattfinden kann.

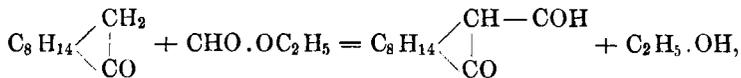
Fett- und Seifenindustrie. E. Bergmann in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung einer Composition von ätherischen oder anderen flüchtigen Oelen, um dieselben wasserlöslich zu machen. (D. P. 48827 vom 10. November 1888, Kl. 23.) Terpentinöl oder ein anderes ätherisches Oel wird mit Ricinusöl oder einem Gemisch desselben mit einem andern Oel oder Fett gemengt, worauf das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Salzlösung gewaschen und mit Ammoniak übersättigt wird. Der Zusatz von Terpentinöl kann auch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak geschehen. Die erhaltene Composition besitzt die Wirkung einer Seife und die lösende Wirkung des Terpentinöls; sie soll mit reinem Wasser klar mischbar sein, so lange der Gehalt an ätherischem Oel die Hälfte des fetten Oels im Gemische nicht übersteigt.

H. Flottmann & Co. in Bochum. Vacuum-Talgschmelz-apparat mit rotirendem oder schwingendem Schmelzkessel. (D. P. 49240 vom 11. April 1889, Kl. 23.) Der Schmelzkessel dieses Apparates, ein Gefäß von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, rotirt innerhalb eines Dampfmantels, durch welchen seine Achsen durch Stopfbüchsen dampfdicht hindurchgeführt sind. Durch eine von den Achsen, welche beide eine centrale Bohrung besitzen, ist ein Rohr eingeführt, durch welches während des Schmelzens Luft und Dämpfe aus dem Apparat abgesaugt werden; durch die Bohrung der anderen Achse ist ein Metallthermometer eingesetzt. Die Lage der Mannlöcher und Ventile am Schmelzkessel und Dampfmantel gestattet eine bequeme Füllung und Entleerung.

Organische Verbindungen, verschiedene. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Campheraldehyd. (D. P. 49165 vom 12. März 1889, Kl. 12; dritter Zusatz zum Patent No. 40747¹⁾ vom 20. Februar 1887, Kl. 22.) Zu denjenigen Ketonen, in welche nach dem Hauptpatent durch Einwirkung von Säureäthern und Natriumäthylat (bezw. Natrium) Säureradiale einföhrbar sind, gehört auch der Campher

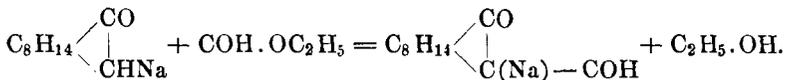


So vereinigt sich Campher mit Ameisenäther unter Alkoholaustritt zu Campheraldehyd oder Formylcampher nach der Gleichung:



und zwar leichter bei Anwendung von metallischem Natrium als von Natriumäthylat. Am besten löst man zunächst Natrium (1 Atom) in einer Lösung von Campher (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auf und fügt unter Abkühlung 1 Mol. Ameisenäther hinzu. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkalische Lösung, welche den Campheraldehyd in Form des Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, und der ölige, ausgeschiedene Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Verbindung als Oel, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Der in solcher Weise erhaltene Campheraldehyd schmilzt bei 76—78°; er hat saure Eigenschaften, ist leicht in Alkalien löslich. Mit Kupferacetat und Zinkacetat giebt er ein krystallinisches Kupfer- bezw. Zinksalz. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Dunkelviolettöfärbung.

Die Bildung des Campheraldehyds kann auch als eine Umsetzung zwischen Natriumcampher und Ameisenäther in folgender Weise betrachtet werden:

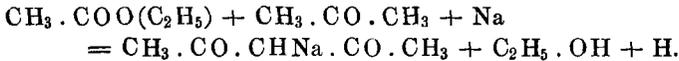


Der Campheraldehyd dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Producten, welche in der medicinischen Praxis Verwendung finden sollen, und soll selbst als Arzneimittel eingeföhrt werden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3, 665; XXI, 3, 678 und 915.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen. (D. P. 49542 vom 20. März 1889; Vierter Zusatz zum Patent 40747 vom 20. Februar 1887, Kl. 22; siehe vorstehend). Wie schon im III. Zusatz zum Patent 40747 mitgetheilt wurde, kann die Condensation von Ameisenäther und Campher zu Campheraldehyd $C_{10}H_{15}O$. COH leichter durch metallisches Natrium als durch Natriumäthylat bewirkt werden. Auch bei den meisten der früher beschriebenen Condensationen aus Säureäthern mit Ketonen kann das Natriumäthylat durch metallisches Natrium ersetzt werden. So entsteht Benzoylacetone in reichlicher Menge, wenn man auf ein mit Aether, Benzol u. s. w. verdünntes Gemenge von Essigäther und Acetophenon metallisches Natrium in Form von feinem Draht oder in dünnen Scheiben einwirken lässt. Die Isolirung des Benzoylacetons geschieht in der früher angegebenen Weise.

Auch Aceton kann mit Essigäther sowohl durch Einwirkung von Natriumäthylat als auch von metallischem Natrium leicht zu Acetylacetone verbunden werden:

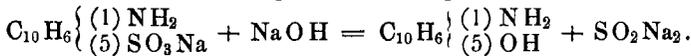


Bei Anwendung von Natriumäthylat gestaltet sich dieses Verfahren folgendermaassen:

Trockenes, fein gepulvertes Natriumäthylat (1 Molekül) wird mit einem Ueberschuss von Essigäther (3—4 Molekülen) übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, worauf man die berechnete Menge (1 Molekül) Aceton allmählich zutropfen lässt. Bei Anwendung von metallischem Natrium dagegen ist es zweckmässiger, das Gemenge von 1 Molekül Aceton und 3—4 Molekülen Essigäther zunächst gut abzukühlen und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form von feinem Draht zuzufügen; diese Mischung wird zunächst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Theil des Natriums verschwunden ist; zur Vollendung der Reaction wird nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Isolirung des Acetylacetons kann in beiden Fällen leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. Nach beendeter Reaction fügt man Eiswasser hinzu und trennt die alkalische, das Acetylacetone enthaltende wässrige Lösung von dem aufschwimmenden Essigäther. Die Lösung wird hierauf mit Essigsäure eben angesäuert und mit concentrirter Kupferacetatlösung versetzt, worauf sich das blaue krystallinische Kupfersalz des Acetylacetons abscheidet. Das abfiltrirte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und diese Lösung mit Aether oder besser mit Chloroform

ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt fast reines Acetylaceton, welches beim Rectificiren bei etwa 135—142° übergeht.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von α -Amidonaphtol aus der Naphtalidinsulfosäure. (D. P. 49448 vom 13. Februar 1889, Kl. 22.) In dem Patent 46307¹⁾ findet sich die Angabe, dass beim Erhitzen von Naphtionsäure mit Alkalien die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird und eine Naphtolsulfosäure entsteht. Bei der Uebertragung dieses Verfahrens auf die Isomeren der Naphtionsäure wurde beobachtet, dass die Reaction keine allgemeine ist, sondern dass der Verlauf derselben von der Constitution der Amidonaphtalinsulfosäure abhängt. Während nämlich bei der Naphtionsäure sich die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, findet in anderen Fällen ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe statt. Im letzteren Falle entstehen daher nicht Naphtolsulfosäuren, sondern Amidonaphtole. Dies tritt z. B. bei der Laurent'schen Amidonaphtalinsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) ein. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das neue Amido- α -naphtol unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten isomeren Verbindungen in folgender sehr charakteristischen Weise:

	β -Amido- α -naphtol (<i>o</i> -Amidonaphtol) $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} (1) \text{OH} \\ (2) \text{NH}_2 \end{array} \right.$	α -Amido- α -naphtol (<i>p</i> -Amidonaphtol) $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} (1) \text{OH} \\ (4) \text{NH}_2 \end{array} \right.$	α_1 - α_3 -Amidonaphtol (aus Laurent'scher Säure) $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} (1) \text{OH} \\ (5) \text{NH}_2 \end{array} \right.$
Liefert mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure	β -Naphtochinon	α -Naphtochinon	Weder α - noch β -Naphtochinon, sondern braunschwarzen Niederschlag
Liefert beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft	grüne Färbung; an der Oberfläche scheiden sich violette, metallglänzende Häutchen des Imidoxy-naphtalins aus	schmutzig grüne, bald in Gelb übergehende Färbung	schwach rothviolett gefärbte Lösung, die sich nicht merklich beim Stehen verändert
Liefert mit salpetriger Säure	Ausscheidung eines Harzes	eine Lösung	intensiv orangegelbe Lösung
Diazonaphtalinsulfosäure giebt	keinen Farbstoff	keinen Farbstoff	einen korblumblauen Farbstoff

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 116.

Zweckmässig ist folgende Darstellungsmethode für dies Amidonaphtol: 6 kg naphtalidinsulfosaures Natrium, 6 kg Aetznatron und 4 l Wasser werden im Autoclaven 8 bis 10 Stunden auf 240 bis 250° C. unter Druck erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann unter möglichstem Abschluss der Luft in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen. Die Hauptmenge des Amidonaphtols scheidet sich dabei in Form des salzsauren Salzes in weissen krystallinischen Massen aus. Man filtrirt ab und fällt aus der Mutterlauge durch Neutralisiren mit Soda das in Lösung gegangene Chlorhydrat als Base aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei Gegenwart etwas überschüssiger Salzsäure lässt sich das salzsaure Amidonaphtol leicht reinigen.

Sprengstoffe. H. St. Maxim in London. Verfahren zur Darstellung comprimierter Schiessbaumwolle zu Explosionszwecken. (D. P. 49154 vom 16. December 1888, Kl. 78.) Nachdem die Schiessbaumwolle zerkleinert, gewaschen und getrocknet oder auf andere Weise vorbereitet worden ist, wird sie in einer Kammer eingeschlossen, aus welcher die Luft ausgepumpt wird. In dieser Kammer wird die Schiessbaumwolle der Einwirkung von Dämpfen von Aceton allein oder in Mischung mit Aether oder Alkohol oder von Aethylacetat oder einem anderen Lösungsmittel ausgesetzt. Die so gelöste Schiessbaumwolle wird sodann in genannter Kammer einem hohen Drucke unterworfen, welcher am besten höher ist, als der in einer Feuerwaffe auf dieselbe ausgeübte Druck, worauf sie aus einem engen Mundstück der Kammer in der Form eines dünnen Stranges herausgepresst wird, der schliesslich in Stücke von Würfel- oder anderer geeigneter Form zerschnitten wird. Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, dass die Schiessbaumwolle vorher, statt nachher, in Würfel, Körner oder anders geformte Stücke zertheilt wird, dass dann diese Stücke in einer luftleeren Kammer der Einwirkung von Dämpfen von Aceton, Aethylacetat oder einem anderen Lösungsmittel ausgesetzt und schliesslich zu einer festen Masse zusammengepresst werden. Die Abänderung des Verfahrens kann auch in der Weise geschehen, dass man die Schiessbaumwolle, nachdem man sie in einer luftleeren Kammer der Einwirkung von Dämpfen von Aceton, Aethylacetat oder einem anderen Lösungsmittel ausgesetzt hat, in eine feste Masse zusammenpresst, anstatt sie in Form eines Stranges aus der Kammer herauszudrücken, und dass man diese Masse dann, wenn nöthig, in Stücke von der verlangten Gestalt und Grösse zerschneidet.

Berlin, den 18. December 1889.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketon-Farbstoffe. (D. P. 49149 vom 24. April 1889, Kl. 22.) Diese neuen Farbstoffe sind Sauerstoffderivate des Aceto- oder Benzophenons bezw. deren Homologen und Substitutionsproducten. Wesentlich für das Färbevermögen dieser Oxyketon-Farbstoffe ist das Vorhandensein von mindestens zwei benachbarten Hydroxylen in ihrem aromatischen Rest. Sauerstoffderivate der genannten Ketone sind bereits bekannt. Diese bekannten Verbindungen enthalten aber in ihrem aromatischen Rest mit wenigen Ausnahmen (Gallacetophenon, J. f. pr. Ch. 23, S. 147 und 538; Benzobrenzcatechin, Ann. 210, S. 262; Anhydropyrogallolketon, Ann. 209, S. 270) keine benachbarten Hydroxyle und sind nicht als Farbstoff beschrieben. Die neuen Oxyketonderivate werden nach zwei Methoden erhalten: 1. durch Condensation von fetten oder aromatischen Carbonsäuren bezw. deren Substitutionsproducten mit Pyrogallol; oder 2. durch Condensation von Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure mit anderweitigen Phenolen. Als Condensationsmittel werden zweckmässig Schwefelsäure oder Chlorzink, auch Zinntetrachlorid angewendet. Die Patentschrift beschreibt folgende Farbstoffe, deren Darstellung in ganz gleicher Weise nach folgendem Beispiel geschieht:

I. Trioxybenzophenon (aus Benzoësäure und Pyrogallol). 50 kg Pyrogallol werden mit 50 kg Benzoësäure bei 145° verschmolzen und in die Schmelze unter stetigem Rühren nach und nach 150 kg Chlorzink eingetragen. Nach etwa 3 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass die Lösung der Schmelze in heissem Wasser beim Erkalten keine Blättchen von Benzoësäure, sondern feine hellgelbe Nadeln ausscheidet. Die Schmelze wird alsdann in 3000 L kochenden Wassers gelöst, zweckmässig unter Zusatz von Thierkohle 2 Stunden lang gekocht und filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich der Farbstoff in Form hellgelber Nadeln aus. Die Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser und schmelzen bei 137—138°. Die zugehörige Acetylverbindung bildet weisse Tafeln, die bei 119° C. schmelzen. Auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle färbt der Farbstoff goldgelbe Töne; bei Gegenwart von Kalksalzen spielt die Färbung mehr ins Orange. Der Chromlack ist braungelb, der Eisenlack dunkeloliv. Der schönste gelbe Farblack wurde seither durch Aufdruck mit einer Mischung von essigsaurer Thonerde und Zinnsalz oder citronensaurem Zinn erhalten. Diese gelben Färbungen stehen in Bezug auf Echtheit gegen Licht, Luft, Säure, Alkali und

Seife denen des Alizarinroth nicht nach und sollen eine seither sehr empfundene Lücke in der Scala der Alizarinfarben ausfüllen.

II. Trioxymonochlorbenzophenon (aus Pyrogallol und *p*-Chlorbenzoësäure). Feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 154—155°. Färbt wie I.

III. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Salicylsäure) bildet grünlich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 102°; liefert einen röthlicheren Thonerdelack als I.

IV. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und *m*-Oxybenzoësäure) bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133° und färbt wie I.

V. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und *p*-Oxybenzoësäure). Gelbliche Nadeln, welche bei 200° C. noch nicht schmelzen; färbt wie I.

VI. Tetraoxyphenyltolylketon (aus Pyrogallol und *m*-Kresotinsäure). Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118—120°; färbt wie III.

VII. Pentaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und β -Resorcylsäure). Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168—170°; färbt wie I.

VIII. Pentaoxybenzophenon (aus Gallussäure und Resorcin). Bräunliche Nadeln; Schmelzpunkt über 200° C.; färbt grünlich-gelb.

IX. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Gallussäure), Lange, seidengänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 270° noch nicht schmelzen; färbt auf Thonerdebeizen ein grünlicheres Gelb als I.

X. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Pyrogallolcarbonsäure). Lange gelbe Nadeln, die bei 238° C. schmelzen; färbt ähnlich wie IX.

XI. Trioxyäthylphenylketon (aus Pyrogallol und Propionsäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 75° C. den Schmelzpunkt 127° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 80° anfängt, Wasser zu verlieren und dann bei ca. 120° schmilzt.

Dieser, sowie die übrigen aus Pyrogallol und fetten Carbonsäuren erhaltenen Farbstoffe geben auf Thonerdebeizen weit grünere Nüancen und sind bedeutend weniger farbkünftig als die entsprechenden Verbindungen aromatischer Carbonsäuren.

XII. Trioxypropylphenylketon (aus Pyrogallol und Normal-Buttersäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 100° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 70° anfängt, Wasser zu verlieren und bei 76—80° völlig schmilzt; färbt wie XI.

XIII. Trioxybutylphenylketon (aus Pyrogallol und Valeriansäure) krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° C.; färbt wie XI.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen. (D. P. 49446 vom 2. Februar 1889, Kl. 22.) Die neuen Farbstoffe werden mit Hilfe der Nitrosoderivate der aromatischen Amine erhalten. Die Salze dieser Nitrosoderivate bilden sich unter dem Einfluss von Wärme in Farbstoffe um, deren Nüancen mit den benutzten Nitrosoaminen variiren.

Beispiel für die Nitrosoverbindungen tertiärer Amine. Man löst 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 50 kg Wasser und erhitzt diese Lösung 3 Stunden hindurch bis zum Kochen. Hierauf lässt man die Masse nach dem Abkühlen in 100 L. Wasser einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff durch Chlorzink oder andere Salze derselben Art. — Man erhält dasselbe Resultat, wenn man das Wasser durch Alkohol ersetzt. — Der so erhaltene Farbstoff wird filtrirt, abgepresst und bei 80° getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Säuren etc. löslich ist. Alkalien und die alkalischen Carbonate fällen aus einer wässrigen Lösung den Farbstoff in Gestalt von braunen, in kaltem Wasser unlöslichen, in warmem Wasser löslichen Flocken. Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch das Nitrosodiäthylanilin, so erhält man einen Farbstoff, welcher viel rother als der vorhergehende ist. Das Nitrosoäthylmethylanilin giebt einen Farbstoff, dessen Nüance zwischen den beiden erwähnten Farbstoffen liegt. Der aus Nitrosomonoäthylanilin erhaltene Farbstoff ist viel rother als derjenige des Nitrosomonoäthylanilins. Man kann bei dieser Reaction das Nitrosomonoäthylanilin durch das Nitrosodiphenylamin ersetzen. In allen Fällen können statt Wasser oder Alkohol jede andere indifferente Flüssigkeit, wie z. B. Benzin, Toluol oder andere Kohlenwasserstoffe, zur Reaction benutzt werden, wobei man das Gemisch aber immer zu erhitzen hat, entweder bis zum Siedepunkt desselben oder nur bis auf 100° C.

Alle diese Farbstoffe sind basisch und färben mit Tannin gebeizte Baumwolle grauschwarz, wobei sie Nüancen von grosser Haltbarkeit gegen die Einwirkung der Luft, des Lichtes und der Seife geben. Sie lassen sich mit Tanninbeize auf Baumwolle drucken.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin. (D. P. 49138 vom 23. November 1888. Zusatz zum Patent 44954¹⁾ vom 10. November 1887, Kl. 22.) Im Patent 44954 sind direct ziehende, gelb- bis rothbraun färbende Farbstoffe be-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 876.

schrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen »Chrysoïdine« bekannten Farbstoffe erhalten werden. Speciell ist nur auf diejenigen Chrysoïdine Bezug genommen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, α - und β -Naphtylaminsulfosäure auf *m*-Phenylendiamin entstehen. Dieselben Resultate werden auch mit Hülfe der übrigen bekannten Chrysoïdine erhalten, und zwar sowohl mit denjenigen, welche mit den Homologen und Isomeren der oben genannten vier Diazoverbindungen und *m*-Phenylendiamin entstehen, als auch mit denjenigen, welche sich mit Diazoverbindungen und den dem *m*-Phenylendiamin homologen *m*-Toluylendiaminen bilden. Beispiel: 10 kg des aus Diazobenzolchlorid und *m*-Toluylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenylchloridlösung versetzt. Auf Zusatz von essigsauerm Natron scheidet sich ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher, abfiltrirt und getrocknet, durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure wasserlöslich gemacht wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin. (D. P. 49139 vom 6. Dezember 1888. II. Zusatz zum Patent 44954¹⁾ vom 10. November 1887, Kl. 22; siehe vorstehend.) An Stelle der im Hauptpatent und dem vorstehenden Zusatzpatente 49138 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, *p*-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. Chrysoïdin werden nach diesem Zusatzpatente die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, Salicylsäure, α - bzw. β -Naphtol und deren Sulfosäuren zu Zwischenproducten vereinigt, welche dann wieder ihrerseits mit 1 Mol. der im Handel unter dem Namen »Chrysoïdine« bekannten Farbstoffe combinirt werden. Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenproducten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe und als zweiten Componenten kein Chrysoïdin, welches eine Sulfogruppe besitzt, enthalten, sind in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct schwarz färbender Azofarbstoffe. (D. P. 49808 vom 13. November 1888. Zusatz zum Patent 48924²⁾ vom 6. October 1888, Kl. 22.) Im Patent 48924

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 376.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3, 850.

ist ein Verfahren zur Darstellung von Wolle tief schwarz färbenden Azofarbstoffen beschrieben, welches sich unter Anderem auf die Verwendung der Disulfosäuren des β -Naphthylamins stützt. — Zur Erzielung desselben technischen Effectes, nämlich gut ziehende, schwarz färbende Azofarbstoffe zu erzeugen, lassen sich auch deren Isomeren, die Disulfosäuren des α -Naphthylamins verwenden. — Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe beruht vollständig auf demjenigen des Haupt-Patentes. Als Beispiel diene die Darstellung des Farbstoffs aus α -Naphthylamindisulfosäure (Dahl Patent 41957¹) + α -Naphthylamin + *p*-Tolyl- α -Naphthylamin. 45 kg α -Naphthylamindisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α -Naphthylamin eingetragen. Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Zur Ueberführung desselben in seine Diazoverbindung giebt man zu der tiefroth gefärbten klaren Lösung eine Lösung von 10 kg Nitrit in 100 L Wasser. Die sich bildende Diazoverbindung, welche sich nach mehrstündigem Stehen vollständig abscheidet, wird abfiltrirt und in eine alkoholische Lösung von 35 kg *p*-Tolyl- α -Naphthylamin eingetragen. Nach 24 stündigem Stehen wird schwach erwärmt, die gebildete Farbstoffsäure abfiltrirt und auf bekannte Weise in das Natronsalz übergeführt. — Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle schön tiefblau schwarz.

O. N. Witt in Westend-Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β -Naphthoquinon-sulfosäure. (D. P. 49872 vom 30. Mai 1889, Kl. 22.) Lässt man Diazoverbindungen in Gegenwart von Acetaten oder anderen zu diesem Zwecke gebräuchlichen Salzen auf die α - β -Dioxynaphthalin- β -monosulfosäure (im Nachfolgenden kurz als β -Naphthoquinon-sulfosäure bezeichnet) einwirken, so erfolgt in den meisten Fällen Einwirkung unter Bildung von Azofarbstoffen. Diese Beobachtung ist neu und steht im Widerspruch mit dem, was nach den herrschenden Anschauungen über die Bildung solcher Farbstoffe zu erwarten war. Die entstehenden Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den bisher bekannten Azofarbstoffen aus, dass zu ihrer Befestigung auch auf der thierischen Faser mit Vortheil Metallbeizen verwendet werden können. Namentlich auf mit Chromoxyd vorgebeizter Wolle werden auf diese Weise schöne und sehr echte violette bis blaue Töne erhalten. — Die nachstehenden Combinationen wurden bezüglich ihrer Bildung und Verwendung als vortheilhaft erkannt:

1. Durch Vereinigung der aus 173 Theilen Sulfanilsäure in bekannter Weise erhaltenen Diazobenzolsulfosäure mit 257 Theilen β -naph-

¹) Diese Berichte XXI, 3, 119.

tohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässriger Lösung unter Zusatz von essigsurem Kalk wird ein Farbstoff erhalten, dessen rothe Lösung gechromte Wolle aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade in rothvioletten Tönen anfärbt.

2. Durch Vereinigung der aus 223 Theilen Piria'scher Naphthionsäure erhaltenen Diazonaphtalinsulfosäure mit 257 Theilen β -naphthohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe gechromte Wolle aus schwach essigsurem Bade blaugrau bis tiefviolett färbt.

3. In gleicher Weise wird aus der schwer löslichen, durch directe Sulfirung von β -Naphtylamin entstehenden β -Naphtylamin- α -monosulfosäure, von welcher 223 Theile in die Diazoverbindung übergeführt und mit 257 Theilen β -Naphthohydrochinonsulfosäure in kalter, wässriger Lösung unter Zusatz von essigsurem Kalk combinirt werden, ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsurem Bade rein grau bis grauviolett färbt.

4. Aus 223 Theilen der sogenannten Brömer'schen β -Naphtylamin- β -sulfosäure wird durch Ueberführung derselben in die Diazoverbindung und Combination mit 257 Theilen β -naphthohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässriger Lösung bei Gegenwart von essigsurem Kalk ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsurem Bade schiefergrau bis blauviolett färbt.

5. Durch Verwendung von β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure in genau gleicher Weise und gleichen Mengenverhältnissen wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsurem Bade röthlichgrau bis violett färbt.

6. Durch Diazotirung von 303 Theilen der nach dem Patent 27346¹⁾ erhaltenen Naphtylamindisulfosäure und Combination mit 257 Theilen β -naphthohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in wässriger, kalter Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen bläulichrothe, wässrige Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsurem Bade rothgrau bis violett färbt.

7. Wird in vorstehender Vorschrift die Naphtylamindisulfosäure des Patentes 27346 durch die gleiche Menge der Naphtylamindisulfosäure des Patentes 41957²⁾ ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, dessen bläulichrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsurem Bade graublau bis indigoblau färbt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3, 266.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3, 119.

Gärungsgewerbe. J. Groezinger in Reutlingen. Apparat zum Sterilisiren von Filtermasse, sowie zum Waschen und Aufziehen von Hefe. (D. P. 48501 vom 20. September 1888, Kl. 6.) Der Apparat soll besonders zum Auswaschen der Cellulose bezw. des Holz- und Strohstoffes aus den bekannten Cellulose-Bierfiltern dienen. Derselbe besteht aus einem geschlossenen Gefäß, in welchem mittels eines Rührgebläses und einer gebogenen Scheidewand die Cellulosemasse in dem Waschwasser in beständiger Circulation erhalten wird. Das Rührgebläse besteht aus einem konisch geformten Mundstück, in dessen innere Fläche ein mehrgängiges Gewinde eingeschnitten ist, und einem in dasselbe passenden konischen Kern. Das Rührgebläse wird entweder mit heissem Wasser oder Dampf gespeist. Nach dem Auswaschen wird das Waschwasser durch ein mit mehreren Filzschichten bedecktes Sieb, welches dicht über den Boden angebracht ist, abgelassen, so dass ein Verlust an Cellulosemasse, welche von dem Sieb zurückgehalten wird, vermieden wird. Bei Verwendung des Apparates zum Waschen und Aufziehen von Hefe wird das Rührgebläse mit kalter Luft oder kaltem Wasser gespeist.

A. G. Jericka in Gottlieben und A. Eggimann in Ermatingen, Schweiz. Neuerung im Verfahren zum Klären gärender und vergohrener Flüssigkeiten. (D. P. 48998 vom 22. Februar 1889. Zusatz zum Patent 45500¹⁾ vom 13. Juni 1888, Kl. 6.) Die Klärsteine des Hauptpatents werden unmittelbar vor dem Einsenken in's Bier in völlig trockenem Zustande mit unvergohrener Bierwürze getränkt, indem sie einige Minuten in den Hopfenkessel eingetaucht und dann der Abkühlung überlassen werden. In Folge der Nachgärung der aufgenommenen Bierwürze soll die Klärung des Bieres beschleunigt werden.

Fr. Rath in Neuahaldensleben. Verfahren und Einrichtung zum Verschneiden von Alkohol mittels Wasserdampfes. (D. P. 49310 vom 8. Mai 1889, Kl. 6.) Die vom Destillationsapparate kommenden Alkoholdämpfe werden vor ihrer Verflüssigung mit Wasserdämpfen gemischt und mit diesen gemeinschaftlich in den Kühler geleitet.

R. Schnittert in Düsseldorf. Neuerung an Siebböden für Essigständer. (D. P. 49220 vom 21. April 1889, Kl. 6.) Um den unregelmässigen Ablauf des Essiggutes von den Siebböden der Essigständer zu verhindern, werden an diesen Böden nicht einfache Bohrlöcher, sondern kleine, aus Glas oder einem anderen unangreif-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 39.

baren Material bestehende Heberröhrchen angebracht, welche aus entsprechenden Vertiefungen der Böden das Essiggut aufsaugen und gleichmässig auf das Füllmaterial abfliessen lassen.

Zucker. Société générale du maltose in Brüssel. Verfahren zur Darstellung haltbarer Malzwürze und fester Diastase, sowie zur Verzuckerung mittels derselben. (D. P. 49141 vom 18. December 1888, Kl. 89.) Die Malzwürze wird, um die Buttersäure- und Milchsäurefermente unschädlich zu machen, mit einer geringen Menge 20procentiger Fluorwasserstoffsäure versetzt und, falls man feste Diastase herstellen will, filtrirt und im Vacuum bei 65—70° zur Trockne gebracht, wobei die Diastase als bräunliches Pulver von sehr hohem Verzuckerungswerth zurückbleibt. Zur Verzuckerung von Stärke, stärkemehlhaltigen Rohstoffen, z. B. geschrotenem Mais mit Hülfe dieses Diastasepräparates, wird an Stelle der gebräuchlichen Verzuckerungstemperatur von 50—60° eine solche von ca. 20° gewählt. Auch die zur Vergährung der verzuckerten Maische verwendete Hefe wird, um ihr beigemengte fremde (sog. »wilde«) Fermente zu schwächen, mit Flusssäure versetzt. Die Ausbeute an Alkohol soll regelmässig 38 L aus 100 kg Mais von 62 pCt. Stärkegehalt betragen.

E. Heffter in Breslau. Neuerung an dem unter No. 39279 patentirten Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure (Gerbstoff). (D. P. 49214 vom 15. September 1888. II. Zusatz zum Patent 39279 ¹⁾ vom 22. Juni 1886, Kl. 89.) Um nach dem Hauptpatente und dem ersten Zusatzpatente eine vollständige Klärung der Zuckersäfte zu erreichen, ist ein Ueberschuss von Gerbsäure zweckmässig, welcher indessen später wieder vollständig entfernt werden muss, da er für die Beschaffenheit des Stoffes und für die Rohrleitung nachtheilig sein würde. Derselbe wird daher mit einer Auflösung von Leim oder Gelatine, Stärke oder Albumin ausgefällt; auch soll man, um Zersetzung der Gerbsäure zu verhüten, Carbonsäure einfügen (!)

C. Steffen in Wien und Firma Langen & Hundhausen in Grevenbroich. Centrifuge zum Ausschleudern von Zuckerbroden in Hutform. (D. P. 49120 vom 16. Juni 1888, Kl. 89.) Die Hutformen, in welchen die Zuckerbrode ausgeschleudert werden, werden durch über einander im Mantel der Centrifugentrommel angeordnete Oeffnungen von innen nach aussen hindurchgesteckt, sodass sie im Mantel ihre Lagerung finden. Auf diese Weise ragen sie in den erweiterten Raum zwischem dem äusseren feststehenden Gehäuse-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 159.

mantel und der Centrifugentrommel hinein, sodass eine bedeutend grössere Anzahl Zuckerbrode in derselben Centrifuge untergebracht werden können, als bisher, wo sich die Brode im Innern der Trommel befanden.

P. Bögel in Breslau. Apparat zur Darstellung von staubförmigem Kalkhydrat aus Kalkpulver. (D. P. 49248 vom 13. März 1889, Kl. 89.) Der Apparat soll beim sogenannten Ausscheidungsverfahren für Melasse, d. h. der Fällung des Zuckers der Melasse durch Kalkpulver, benutzt werden und dient speciell zum Ablösen des Aetzkalkpulvers durch zerstäubtes Wasser. In einer conischen Trommel rotirt eine Welle mit Rührflügeln, welche das Kalkpulver fein vertheilt, während gleichzeitig durch eine bekannte Zerstäubungsvorrichtung mittelst komprimirter Luft Wasser in der Trommel zerstäubt wird. Dadurch wird bei richtiger Leitung des Vorgangs staubförmiges, sehr feinpulveriges Kalkhydrat dargestellt, welches sofort in die verdünnte Melasse zur Ausscheidung von Zuckerkalk fällt.