

Chamäleonlösung giebt bei Anwesenheit von Chloriden unrichtige Resultate. Es ist deshalb das Chlor vorher durch Silbersulfat zu entfernen.

Schertel.

Ein neuer Apparat für fractionirte Destillation im Vacuum, von Henri Gautier (*Bull. soc. chim.* [3], 2, 675—676). Der Apparat ist nur an der Hand einer Zeichnung deutlich zu beschreiben.

Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 26. Februar 1890.

Alaun. E. Augé in Montpellier, Frankreich. Verfahren zur Darstellung von Natronalaun. (D. P. 50323 vom 2. August 1889, Kl. 75.) Zu einer Lösung von Aluminiumsulfat, welche bei einer Temperatur von 50—60° eine Dichte von 1.30—1.31 besitzt, entsprechend einem Gehalt von 675 g Aluminiumsulfat pro Liter, fügt man in kleinen Stücken Natriumsulfat hinzu, bis die erhaltene Lösung bei 50—60° eine Dichte von 1.35 besitzt, entsprechend einem Natriumsulfat-Zusatz von 146 g pro Liter. Beim allmählichen Abkühlen der Lösung soll in den Krystallisationsbottichen eine reiche Ausbeute des sonst schwer krystallisirenden Natronalauns erhalten werden. Zu der Mutterlauge wird von neuem Aluminulfatlösung und festes Natriumsulfat hinzugefügt, bis dieselbe wieder eine Dichte von 1.35 bei 50—60° besitzt, worauf sie wieder der Krystallisation überlassen wird.

Brenn- und Leuchtstoffe. W. J. Taylor in Chester, New-Jersey, V. St. A. Neuerung in dem Verfahren der Gaserzeugung, sowie in dem hierzu dienenden Gasgeneratoren. (D. P. 50137 vom 20. März 1889, Kl. 26.) In dem Generator befindet sich stets eine dicke nicht verbrennbare Aschenschicht unter einer beständig in Gluth erhaltenen Schicht frischen Brennmaterials. Durch letzteres wird Luft oder Dampf oder Luft und Dampf hindurch gesaugt oder

geblasen. Das niedergehende, unverbrennbare, am Boden des Brennraumes sich ansammelnde Material wird zeitweise oder continuirlich entfernt. Die Luft- bezw. Dampfungführung geschieht durch ein mittleres, in den Generator unten innerhalb der Aschenschicht eintretendes Rohr.

Plastische Maasse. W. Kiel in Butler, Staat New-Jersey, V. St. A. Verfahren zur Herstellung eines plastischen Materials für elastische und säurebeständige Gefässe. (D. P. 50006 vom 5. December 1888, Kl. 39.) Dieses Material wird aus ca. 10 Gewichtstheilen rohem Kautschuk, 5 Theilen Schwefel und 10 Theilen Bimstein unter Zusatz von 2 Theilen Oel und $\frac{1}{2}$ Theil Bienenwachs in der Weise hergestellt, dass das Gemisch wie Hartgummi zwischen Walzen bearbeitet und dann unter allmählich gesteigertem Dampfdruck 10—14 Stunden lang vulkanisirt wird. Das so erhaltene Material soll als Ersatz des Hartgummis zur Herstellung säurebeständiger Gefässe, Isolatoren u. dergl. dienen, besonders aber, da es gegen heftige Stösse und Erschütterungen unempfindlich ist, für die Accumulatoren elektrischer Eisenbahnen geeignet sein.

Färberei. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Färben mit Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop. (D. P. 50463 vom 17. Februar 1889, Kl. 8). Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop, sowie die homologen Farbstoffe, welche sämmtlich aus Combinationen von Tetrazodiphenoläthern mit Aminien, Phenolen und deren Sulfosäuren bestehen und u. a. nach den Patenten 38802, 40247 und 43204 ¹⁾ dargestellt werden, geben mit Nickel-, Zink-, aber besonders mit Kupfersalzen Farblacke, welche sehr widerstandsfähig gegen Seife, ferner lichtecht und von werthvollerem Farbentone sind, als die Farbstoffe selbst. Zur Bildung derselben werden die in bekannter Weise mit den genannten Farbstoffen ausgefärbten Gewebe nachträglich mit Kupfer-, Zink- oder Nickelsalzen gekocht.

Gerberei. J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren, mittelst Kresotinsäure Häute und Felle von Kalk zu befreien und schwellen. (D. P. 50480 vom 15. Juni 1889. Zusatz zum Patent 46643 ²⁾ vom 6. October 1888. Kl. 28.) An Stelle der unter Umständen zu kräftig wirkenden Kresotinsäure des Hauptpatents können da, wo keine schwellende Wirkung beabsichtigt wird, zum Entkalken auch Salicylsäure, Mischungen von Salicylsäure und Kresotinsäure oder von Salicylsäure und Oxynaphtoensäure oder von Kresotinsäure und Oxynaphtoensäure Verwendung finden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3, 272 und 614; XXI, 3, 384.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3, 212.

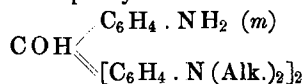
Gährungsgewerbe. K. Bennewitz in Lindenburg bei Nakel a. d. Netze. Verfahren der Vergärung von Dickmaischen mittelst Einblasens von Luft. (D. P. 50266 vom 26. Mai 1889. Kl. 6.) Bei der Vergärung von Dickmaischen mittelst Einblasen von Luft wird die Temperatur der Maischen durch das Anwärmen oder Abkühlen der in die Maische einzublasenden Luft regulirt.

Fettindustrie. A. Sommer in Berkeley, Californien. Verfahren zur Darstellung von haltbaren neutralen Verbindungen aus Fettkörpern und Chlorschwefel. (D. P. 50282 vom 5. September 1888. Kl. 23.) Um bei der Darstellung dieser Verbindungen, welche bekanntlich durch ihre Elasticität und Zähigkeit dem vulkanisirten Kautschuk gleichen und als Ersatzmittel desselben benutzt werden, die Heftigkeit der Reaction zu mildern, kühlt man entweder den Fettkörper vor dem Zusatz des Chlorschwefels ab oder setzt eine etwa gleiche Menge indifferenten, nur schwer flüchtigen Verdünnungsmittels (Paraffin, Vaseline, Paraffinöl, Petroleum oder Cocosnussöl) zu. Ferner wird die bei der Reaction sich bildende Salzsäure und sonst etwa vorhandene Säure nicht, wie früher bisweilen durch Waschen der granulirten festen Masse mit Wasser entfernt, was nur schwierig auszuführen ist, sondern die Säuren werden sofort bei ihrer Entstehung im Laufe der Reaction durch ein Neutralisierungsmittel, im besondern durch an der Luft zerfallenen Kalk unschädlich gemacht, oder dies geschieht nach beendeter Reaction durch Hindurchtreiben von trockener Luft oder Gasen, welche basische Stoffe wie Ammoniak, Trimethylamin, oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Propylen enthalten, oder durch directe Beimischung von Soda oder von Terpeantinöl oder flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

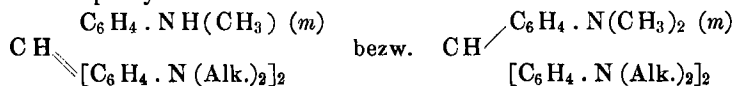
W. Grillo und M. Schröder in Neumühl-Hamborn, Rheinland. Verfahren zur Extraction von Fetten und Oelen mittelst schwefliger Säure. (D. P. 50360 vom 13. Juni 1889. Kl. 23.) Die comprimirte schweflige Säure besitzt zwar ein geringeres Lösungsvermögen für Fette und Oele als Benzin und Schwefelkohlenstoff, lässt sich aber ohne Anwendung von Dampf wieder vollständig aus den Extracten entfernen, ist ferner nicht feuergefährlich wie die genannten Extractionsmittel und wirkt dagegen desinficirend und bleichend, was namentlich bei der Entfettung von Knochen behufs Leimdarstellung von Vortheil ist. Die Extraction wird bei 30—40° C. und 5—6 Atmosphären Druck in entsprechend ausgerüsteten Apparaten vorgenommen, welche den bekannten Fettextractionsapparaten mit Rückflusskühler und fortwährender Verdampfung und Condensation des Lösungsmittels nachgebildet sind.

M. A. Krause in Hamburg und J. Lewandowsky in Gnesen. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels. (D. P. 50428 vom 10. Juli 1889. Kl. 23.) Zu einer Lösung von 40 g gelbem oder rothem Blutlaugensalz in wenig Wasser setzt man 4 g Eisenchlorid und rührt 60 g Schwefel ein, trocknet das Gemisch zu Pulver ein und verreibt es mit Rüböl. Das neue Schmiermittel »Caloricid« soll bei heissgelaufenen Zapfenlagern angewandt werden, indem das Blutlaugensalz dabei härtend auf die Eisenteile wirken soll, während der Zusatz von Eisenchlorid durch Bildung von Berlinerblau eine Blaufärbung des Präparates bewirkt.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 50293 vom 21. April 1889; Zusatz zum Patent 48523¹⁾ vom 13. October 1888, Kl. 22.) In der Patentschrift 48523 finden sich echte blaugüne Säurefarbstoffe beschrieben, welche als die Sulfosäuren von *m*-Amidotetralkyldiamidotriphenylcarbinolen



anzusehen sind. Auch die Sulfosäuren der methylirten und äthylirten *m*-Amidotetralkyldiamidotriphenylcarbinole sind echte blaugüne Farbstoffe, welche im Vergleich mit den in der angeführten Patentschrift beschriebenen Körpern die Faser grüner färben. Die methylirten und äthylirten Leukobasen, welche diesen Farbstoffsulfosäuren entsprechen, werden erhalten durch Behandlung der *m*-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Aethylhalogeniden (E. & O. Fischer²⁾. Je nach der verwendeten Menge Alkylhalogenid kann man monomethylirte (monoäthylirte) oder dimethylirte (diäthylirte) *m*-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane



darstellen. Diese Leukobasen werden durch Behandlung mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, welche bei der Oxydation mit Superoxyden blaugüne echte Säurefarbstoffe liefern. Dieselben Säurefarbstoffe werden auch erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf methylirte und äthylirte *m*-Amidotetralkyldiamidotriphenylcarbinole. Bei der Darstellung dieser Farbstoffe befolgt man vollständig die im Hauptpatente angegebenen Methoden.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 719.

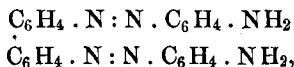
²⁾ Diese Berichte XII, 802, und XIII, 673.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 50440 vom 30. Mai 1889; 2. Zusatz zum Patent 48523 vom 13. October 1888, Kl. 22; siehe vorstehend.) Die im Haupt-Patente 48523 beschriebene neue Klasse echter Säurefarbstoffe ist erweitert worden durch Anwendung der dort beschriebenen Verfahren auf bis jetzt noch nicht zur Verwendung gelangte benzyl-alkyirte *m*-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe. Das physikalische und chemische Verhalten der entstehenden Leukosulfosäuren und Farbstoffe entspricht vollständig den im Hauptpatent von diesen Körpern gemachten Angaben.

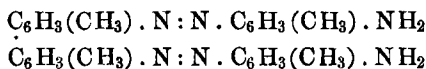
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. (D. P. 50286 vom 28. März 1889; Zusatz zum Patent 46384¹⁾ vom 18. August 1888, Kl. 22.) Nach dem Verfahren des Haupt-Patents werden noch die folgenden *m*-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethane, und zwar unsymmetrisch substituirt, hergestellt, in Sulfosäuren verwandelt und diese zu Säurefarbstoffen oxydirt; nämlich:

- m*-Oxytrimethylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxytriäthylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxydimethyläthylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxydiäthylmethylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxyäthylmethylidibenzylidiamidotriphenylmethan (symm.),
- m*-Oxymethyläthylmethylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxymethyläthyläthylbenzylidiamidotriphenylmethan,
- m*-Oxydimethylidibenzylidiamidotriphenylmethan (unsymm.),
- m*-Oxydiäthylidibenzylidiamidotriphenylmethan (unsymm.),
- m*-Oxyäthylmethylidibenzylidiamidotriphenylmethan (unsymm.).

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Darstellung der Disulfo- bzw. Dicarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolyene. (D. P. 49363 vom 7. August 1887, Kl. 22.) Diamidoazobenzidine werden Körper von der Formel

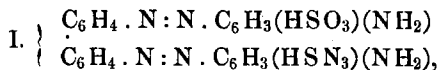


Diamidoazotolyene werden Körper von der Formel

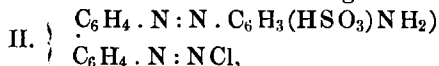


¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 213.

genannt. Verfährt man nach den Angaben der Patente 32958¹⁾, 39096²⁾ bzw. 40954³⁾, so erhält man niemals die Körper von dem Typus:



sondern immer nur die Zwischenverbindung:



während das zweite Molekül Sulfo- (bzw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen nicht in wässriger Lösung gekuppelt werden kann. Ein technisch befriedigendes Resultat wird jedoch erhalten, wenn man auch die Kupplung, d. h. die Combination von Tetrazodiphenyl (u. dergl.) mit 1 Molekül einer Sulfo- bzw. Carbon-säure des Anilins oder dessen Homologen in spirituösem Ansatz vornimmt. — Die auf diese Weise erhaltenen Körper vom Typus I unterscheiden sich von denjenigen, welche beim Arbeiten nach den Angaben der Patente 32958, 39096 und 40954 entstehen und der Formel II entsprechen, folgendermaassen:

1. Der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Körper ist ein wasserlösliches, Baumwolle pikrinsäuretönig hochgelb färbendes Product, während der nach oben angezogenen Patenten erhaltene Körper in Wasser unlöslich ist und sich erst durch Zersetzung in einen schwach und unrein färbenden Körper beim Kochen verwandelt.

2. Der Körper, welcher beim Arbeiten nach oben angeführten Patenten entsteht, lässt sich sofort mit einem zweiten Molekül Naphthionsäure u. s. w. kuppeln, nicht aber mit einem zweiten Molekül einer Sulfo- oder Carbonsäure des Anilins und seiner Homologen, und giebt dann einen wohl charakterisirten Orange-Farbstoff. Die Ausführung des Verfahrens erläutert nachstehendes Beispiel: Zur Darstellung der Disulfosäuren der Diamidoazobenzidine werden 10 kg Benzidinbase in 250 l Spiritus von 95 oder 70 pCt. gelöst, filtrirt und von aussen auf etwa 5° gekühlt. Dann werden 30 kg 31 proc. Salzsäure zugesetzt und abermals auf 5° gekühlt. Der entstandene Brei von salzsaurem Benzidin wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 7.5 kg Nitrit (96 pCt.) diazotirt, wobei sich das Tetrazodiphenylchlorid abscheidet. Nach 1/2 stündigem Stehen rührt man langsam eine gekühlte concentrirte Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 30 kg essigsauerm Natrium ein. Die Bildung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3, 686.

²⁾ Diese Berichte XX, 3, 273.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3, 71.

des Zwischenproductes ist nach einstündigem Stehen beendet, und es erfolgt alsdann, wenn man Spiritus von 95 pCt. verwendet hat, der langsame Zusatz einer concentrirten Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 13 kg Soda. Bei Verwendung von 70 proc. Spiritus hat man dagegen das Zwischenproduct erst abzufiltriren und nochmals mit 200 bis 250 l Sprit von 70 pCt. anzurühren. Nach etwa dreistündigem Erwärmen auf 40 bis 50° ist die Einwirkung beendet, und es hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet, aus welcher sich durch Zusatz von verdünntem Salzwasser der Farbstoff in gelbbraunen Flocken abscheidet, welche filtrirt, gepresst und getrocknet werden; der Farbstoff färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön grüngelb. — Nach demselben Verfahren erhält man ähnliche Farbstoffe, welche mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine röthere Nüance zeigen, wenn man statt des Benzidins äquivalente Mengen von Tolidin und statt der Sulfanilsäure äquivalente Mengen von Metaamidobenzolsulfosäure, Ortho- und Paratoluidinsulfosäure verwendet. In analoger Weise geschieht die Darstellung der entsprechenden Dicarbonsäuren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe. (D. P. 50450 vom 28. Mai 1889; Zusatz zum Patente 49149 ¹⁾ vom 24. April 1889; Kl. 22.) Nach der in der Patentschrift 49149 angegebenen Methode sind noch folgende Oxyketonfarbstoffe erhalten worden:

I. Trioxyphenyltoluylketon aus Pyrogallol und α -Toluylsäure. Dieser Farbstoff bildet lange gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° C. und färbt wie das im Haupt-Patent beschriebene Trioxybenzophenon.

II. Tetraoxyphenylnaphtylketon aus α -Naphtol und Gallussäure. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben grünen Prismen und schmilzt noch nicht bei 200° C.; sie färbt Baumwolle grünstichig gelb und giebt auf chromgebeizter Wolle schöne braugelbe Nüancen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe. (D. P. 50451 vom 28. Mai 1889; Zweiter Zusatz zum Patent 49149 vom 24. April 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Statt der in dem Verfahren des Haupt-Patentes angewendeten freien Carbonsäuren können auch deren Chloride bezw. Anhydride verwendet werden, und zwar nicht nur für die Darstellung der in dem oben angeführten Patent, sondern auch für die in dem vor-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 43.

stehenden Patent 50450 beschriebenen Oxyketonfarbstoffe. Um z. B. das im Patent 49149 beschriebene Trioxybenzophenon aus Benzoylchlorid und Pyrogallol darzustellen, verfährt man wie folgt: 50 kg Pyrogallol werden langsam bei 80° in 55 kg Benzoylchlorid eingetragen. Nach Beendigung der anfangs ziemlich stürmischen Salzsäureentwicklung werden 100 kg Chlorzink zugegeben und unter beständigem Rühren die Temperatur während 2 bis 3 Stunden auf 140° C. gehalten. — Die Schmelze wird dann in 3000 l Wasser gelöst, mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in feinen Nadeln ab. Bei Anwendung von Benzoësäureanhydrid zur Darstellung desselben Farbstoffes wird folgendermaassen verfahren: 50 kg Pyrogallol und 50 kg Benzoësäureanhydrid werden bei 145° mit 100 kg Chlorzink unter stetigem Rühren während etwa 3 Stunden verschmolzen, die Schmelze wird dann, wie oben angegeben, weiter verarbeitet.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen. (D. P. 50467 vom 13. April 1889, Kl. 22.) Die im Handel unter dem Namen Safranine bekannten rothen Farbstoffe werden in tief blauschwarze Producte, welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, sowohl tannirte, wie auch ungebeizte Baumwolle intensiv anzufärben, übergeführt, wenn man sie mit *p*-Phenylendiamin zusammenschmilzt. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes:

Man schmilzt etwa 2 Theile Safranin mit 1 Theil *p*-Phenylendiamin zusammen und erhitzt auf 170 bis 190°, bis sich die Schmelze in verdünnter Salzsäure mit tief blauschwarzer Farbe löst. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen. Man erhält nach diesem Verfahren, bei welchem durch Aenderungen der Mengenverhältnisse, der Temperatur und der Einwirkungsdauer nur geringe Nüancenunterschiede in den Producten hervorrufen, mit den im Handel bekannten Pheno- und Toluosafraninen, wie solche durch Oxydation von 1 Molekül Phenylendiamin bezw. Toluyldiamin mit 2 Molekülen Anilin bezw. Tolidin entstehen, tief blauschwarze Farbstoffe, welche tannirte und ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz anfärben.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in Grünau bei Berlin. Neuerungen in der Darstellung der Naphtalin- α -sulfosäure. (D. P. 50411 vom 6. Februar 1889, Kl. 22.) Die Darstellung der Naphtalin- α -monosulfosäure geschieht durch Behandeln von fein vertheiltem Naphtalin mit englischer Schwefelsäure, mit Gemischen von englischer und rauchender Schwefel-

säure oder ausschliesslich mit so viel rauchender Schwefelsäure, dass ihr Gesamtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Theile auf 128 Theile des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° C. Auf diese Weise soll ohne Mehraufwand von Material, bei geringerem Brennstoffverbrauch und weniger Arbeit direct ein viel feineres Product als bei den früheren Verfahren, wie sie von Merz¹⁾ und von Schultz²⁾ angegeben worden sind, erhalten werden.

Lacke, Firnisse u. dergl. Fr. Diesing in Aschersleben. Verfahren zur Herstellung eines Glättepulvers. (D. P. 50468 vom 19. April 1889, Kl. 22.) Die Herstellung dieses Glättepulvers geschieht durch Vermischen von Talkumpulver mit dem vorher durch Erwärmen in den geschmolzenen Zustand übergeführten Paraffin und Durchbürsten dieses Gemenges im warmen Zustand durch ein feinmaschiges Drahtsieb. Auf diese Weise wird ein feinkörniges Pulver erhalten, welches sich nicht mehr zusammenballt.

¹⁾ Diese Berichte III, 196.

²⁾ Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl., 496.