

zum Theil allerdings auch in Lösung gehen) sich geringe Mengen des vorhandenen Berlinerblaus der bekannten Umsetzung durch Ätzkali in Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd vielleicht entziehen.

Bei einer von uns untersuchten, besonders reichen Gasreinigungsmasse erhielten wir bei vier Versuchen auf krystallisiertes Ferrocyankalium gerechnet 14,3, 14,54, 14,51 und 14,65 Proc. und nach einem anderen Verfahren ergaben sich 14,48 Proc.

Nach dem von uns angewendeten Verfahren wird nicht nur der Ferrocyanangehalt, der dem Berlinerblau als solchem entspricht, sondern auch der in Form von anderen Ferrocyanverbindungen, die in den Gasreinigungsmassen enthalten sein können, mitbestimmt. Da uns rohe Blutlaugensalzschmelze nicht zur Verfügung stand, so konnten wir diese Methode zur Bestimmung der Blutlaugensalzausbeute aus solchen Schmelzen nicht anwenden. Wir zweifeln jedoch nicht nach allen uns sonst bekannten Erfahrungen, dass sie auch in diesem Falle sehr gut anwendbar ist.

Die Producte der Einwirkung von unterbromigsauren Alkalien in alkalischer Lösung auf Ferrocyankalium sind anders, wie im gleichen Falle bei Kaliumpermanganat.

Soweit wir bis jetzt gefunden haben, dürfte sich der Verlauf des chemischen Prozesses nicht durch eine einzige Umsetzungsgleichung ausdrücken lassen. Wir haben begonnen, denselben im Zusammenhange mit der Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel auf Cyanide und Rhodanide weiter zu untersuchen und behalten uns diesbezüglich weitere Mittheilungen vor.

— — —
Bericht über die Neuerungen
auf dem Gebiete der Theerfarbenindustrie.
II., III. und IV. Quartal 1898.

Von

Dr. A. Buntrock.

[Schluss von S. 329.]

Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe.

Auf diesem Gebiete sind technisch wertvolle Neuerungen nicht zu verzeichnen. Nach längerem Prüfungsverfahren ist der Badischen Anilin- und Soda-fabrik das Pat. 97 675 vom Jahre 1893 endlich ertheilt worden, in welchem die Darstellung der nach dem Verfahren des D.R.P. 88 046 und dessen Zusätzen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. intermediär entstehenden Oxy-naphthindophenolthiosulfosäuren bez. -sulfide durch gemeinsame Oxydation von Derivaten

des 1. 2-Amidonaphtols, insbesondere der 1. 2-Amidonaphtol-6-sulfosäure mit p-Diamidothiosulfosäuren oder auch mit den entsprechenden Mercaptanen oder Sulfiden beschrieben wird. Um die Anwendung eines Oxydationsmittels zu vermeiden, kann an Stelle der Amidonaphtolsulfosäure die entsprechende Nitrosonaphtolsulfosäure zur Einwirkung auf die oben genannten Schwefel-derivate gebracht werden. Durch Behandlung der so entstandenen geschwefelten Oxy-naphthindophenole mit conc. Schwefelsäure entstehen (D.R.P. 96 690 der Badischen Anilin- und Soda-fabrik) blaue Thiazinfarbstoffe, deren Darstellung den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. auf einem etwas anderen und wohl einfacheren Wege geschützt ist. Das D.R.P. 96 690 ist daher auch abhängig von den Patenten 90 176, 87 899 und 84 233 der letztgenannten Firma.

Methylenblauartige, violettstichig blaue bis grünlich blaue Farbstoffe werden nach Kehrmann (D.R.P. 96 859) sowie nach dem franz. Pat. 272 308 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation erhalten, wenn an Stelle des von Bernthsen beschriebenen, mit primären, secundären und tertiären Aminen unter Bildung von Thioninen reagierenden Imidothiodiphenylimids selbst dessen Leukobase, das p-Amidothiodiphenylamin, bei Gegenwart eines Amins oxydirt wird. Während primäre und secundäre Amine meist schon in der Kälte glatt reagieren, entstehen mit tertiären Aminen die Farbstoffe etwas schwieriger, wahrscheinlich weil hierbei ein Alkyl abgespalten wird. Nicht nur einfache, sondern auch halogenirte und nitrierte Amine sowie auch Amidoazoverbindungen lassen sich mit p-Amidothiodiphenylamin vereinigen; letzteres wird zweckmässig als Chlor-zinkdoppelsalz verwendet.

Ob der nach dem amerikan. Pat. 607 408 von Dahl & Co. durch gemeinschaftliche Oxydation von β -Dinaphylmetaphenylendiaminothiosulfosäure und Dimethylparaphenyldiaminothiosulfosäure, sowie Kochen des oxydirtten Productes mit Soda erhaltene Farbstoff als ein Thiazinfarbstoff anzusehen ist, erscheint mehr oder weniger zweifelhaft. In Bezug auf Lichtecheinheit genügt der Farbstoff nur bescheidenen Ansprüchen.

Eine eigenthümliche, bisher nicht sicher aufgeklärte Veränderung erleiden Oxazinfarbstoffe bei der Behandlung mit Bisulfatlösungen unter Druck. Im Allgemeinen werden klarere und blauere Farbstoffe im Verhältniss zum Ausgangsproduct erhalten. L. Durand, Huguenin & Co. (franz. Pat. 275 798) gewinnen durch Einwirkung wäss-

riger neutraler Bisulfitlösung auf erhitztes Gallocyanin ein auf chromirte Wolle und Baumwolle blauere und lebhaftere Töne als Gallocyanin BS färbendes Product; desgleichen ist der aus Gallocyanin DH (Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Gallocyanin) gewonnene neue Farbstoff blauer, stärker und lebhafter als Gallocyanin BS (Gallocyaninbisulfit).

Blaugrüne bis reingrüne Oxazinfarbstoffe stellt Levinstein (D.R.P. 97 875) durch Condensation eines Moleküles Dioxy-naphthalinsulfosäure R und 3 Molekülen einer Nitrosoverbindung secundärer bez. tertiärer Amine in wässriger oder essigsaurer Lösung in der Hitze her. Auf chromgebeizter Wolle geben diese Farbstoffe äusserst egale, walk- und lichtechte Färbungen.

Azinfarbstoffe.

Eine Anzahl Patente der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation basirt auf der interessanten, an die Umsetzungen des Neublaus erinnernden Erscheinung, dass Iso-rosinduline, die sich von einem tertiären Amin ableiten, wie beispielsweise Neutralblau, in Abwesenheit starker Mineralsäuren, bez. in Gegenwart eines Oxydationsmittels mit Aminen eine Condensation eingehen unter Eintritt des Aminrestes in den Naphthalinkern, sodass Safranine bez. symmetrisch substituierte Rosinduline entstehen. Die Nuancen erstrecken sich je nach der Wahl der Ausgangsfarbstoffe und der Substituente von Roth bis zum klaren Grünblau (D.R.P. 97 118). Derartige Condensationen gehen ausserordentlich leicht von Statten, so dass, wie in den Zusätzen zum Pat. 97 118, nämlich in den Pat. 97 365, 97 395 und 97 396 ausgeführt ist, auch Derivate von Aminen, wie Nitro- und Oxyderivate, Sulfo- und Carbonsäuren, ferner Amidoazokörper, Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, Acridine u. s. w., welche eine freie Amidogruppe enthalten, als Substituenten benutzt werden können. Sofern die Löslichkeit der erhaltenen Farbstoffe ungenügend ist, werden sie in bekannter Weise durch sulfirende Mittel in lösliche Producte übergeführt.

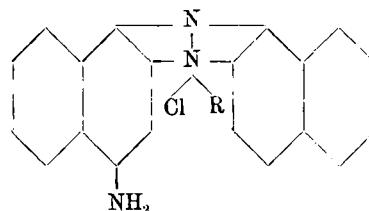
Wie beweglich in den mittels tertiärer Amine darstellbaren Isorosindulinen die H-Atome des Naphthalinkerns sind, erhellt auch aus der Beobachtung, dass solche Isorosinduline, nach dem D.R.P. 97 211 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in feiner Suspension oder Lösung bei Gegenwart von Ätzkali dem Luftsauerstoff oder einem in alkalischer Lösung Sauerstoff abgebenden Mittel ausgesetzt, leicht ein Atom Sauerstoff aufnehmen, und zwar im

Naphthalinkern, nicht wie bei den Rosindonen im Benzolkern. Wie die Rosindone liefern die neuen hydroxylhaltigen Verbindungen bei der Reaction mit primären aromatischen Aminen phenylirte Rosindulinderivate.

Interessant ist ferner eine ähnliche Beobachtung derselben Firma (franz. Pat. 279 589), wonach Aposafranine bei Behandlung mit Sulfiten oder Bisulfiten in Aposafraninsulfosäure übergehen, indem sich zunächst Additionsproducte, dann Leukoverbindungen und schliesslich durch Oxydation an der Luft die Farbstoffsulfosäuren bilden. Der Eintritt der Sulfogruppen in das Molekül erfolgt möglicherweise in Parastellung zum Azinstickstoff. Die neuen Säuren färben Wolle im sauren Bade in ungefähr gleicher Nuance wie die entsprechenden unsulfirten Producte. — Bemerkenswerth ist die leichte Austauschbarkeit der Sulfogruppe gegen Sauerstoff, Ammoniak, Amine, wobei Safraninone bez. Safranine entstehen (franz. Pat. 279 591).

Die leichte Substitutionsfähigkeit gewisser Wasserstoffatome in Azinfarbstoffen durch Amine u. s. w. zeigt sich auch bei den durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Alkyl-o-diaminen entstehenden Flavindulinen, wobei nach Kehrmann und Walty (D.R.P. 97 639) der im Benzolkern bez. im Naphthalinkern in p-Stellung zum Azinstickstoff befindliche Wasserstoff durch einen Aminrest ersetzt wird. Das Verfahren ist im Allgemeinen dasselbe, wie es in den obigen Patenten 97 118 und dessen Zusätzen beschrieben ist, nämlich Condensation der Componenten (Flavindulin + Amin) in alkoholischer Lösung und Oxydation durch Luftsauerstoff. Technische Bedeutung haben diese so erhaltenen fuchsrothen bis dunkelblauen Farbstoffe ihrer geringen Lichtechnitheit wegen nicht.

Basische, Wolle, Seide und tannirte Baumwolle scharlachroth färbende Naphazoniumfarbstoffe werden nach D.R.P. 99 545 des Farbwerks Griesheim a. M., Noetzel Ister & Co. erhalten, wenn man das durch spaltende Reduction von 1-Naphthalazino-alkyl- β -naphtylamin gewonnene Gemisch von 1-Amido-2-alkylamidonaphthalin und α -Naphtylamin oxydirt. Die erhaltenen Farbstoffe entsprechen der Formel:



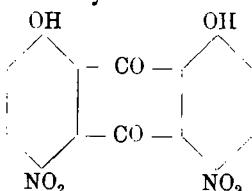
Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. stellen rothe bis violette basische Azinfarbstoffe dar, indem sie (D.R.P. 97594) an Stelle von Phenyl-p-amido-o-toluidin Benzyl-p-amido-o-toluidin (Benzyl-m-Tolylendiamin) nach dem Verfahren des Pat. 81963 mit den Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine in Reaction bringen. Die Farbstoffe zeichnen sich vor jenen des Pat. 81963, denen sie im Übrigen in ihren Echtheitseigenschaften gleich stehen durch grössere Löslichkeit aus.

Schliesslich ist noch das D.R.P. 97212 und das franz. Pat. 273457 von Ch. Gassmann und Ed. Ruch & Co. zu erwähnen, demzufolge beim Verschmelzen von Benzidin mit salzsäuren Amidoazokörpern der Naphthalinreihe an Stelle der im Pat. 60748 verwendeten Amidoazokörper der Benzolreihe — wobei werthlose Producte entstehen — hier etwas werthvollere Farbstoffe entstehen, die sich zum Färben von tannirter als auch ungebeizter Baumwolle eignen.

Alizarinfarbstoffe.

Am Schlusse des vorhergehenden Berichtes über Alizarinfarbstoffe ist schon das franz. Pat. 266999 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erwähnt worden, in welchem blaue Farbstoffe, Derivate des Anthrarufins (1.5-Dioxyanthrachinon) und Chrysazins (1.8-Dioxyanthrachinon) beschrieben werden. Zur Ergänzung sind die den gleichen Gegenstand betreffenden amerikan. Patente 595349 und 595350 zu erwähnen, in denen die Darstellungsmethode der Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure des Näheren angegeben sind.

Das Dinitrochrysazin



beschreiben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in ihrem D.R.P. 98639; sie erhalten dasselbe durch Nitrierung von Chrysazin in conc. Schwefelsäure mit 2 Mol. Salpetersäure.

Anthrarufin wird nach der gleichen Firma (D.R.P. 97674) durch Einwirkung von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf Erythrooxyanthrachinon erhalten, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure rechtzeitig unterbricht, da die Bildung von Anthrarufin verhältnissmässig rasch, die weitere Oxydation des letzteren aber langsam von statten geht.

Dieselbe Firma hat auch die interessante Beobachtung gemacht, dass die im D.R.P. 60855 beschriebene Überführung von Alizarin und seinen Analogen in blaufärbende Farbstoffe wesentlich schneller verläuft, wenn man im Verfahren jenes Patentes die Oxyanthrachinone mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Brom behandelt, wobei gleichzeitig Bromierung stattfindet. Die erhaltenen Schwefelsäureäther lassen sich in bromhaltige Polyoxyanthrachinone durch Kochen mit Natronlauge oder verdünnten Säuren oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 160 bis 180° überführen. Die Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle meist in rein blauen Tönen an; das im Patent erwähnte, aus Alizarin erhaltene Product unterscheidet sich von dem Bromalizarinbordeaux des Pat. 81965 durch eine blauere Nuance. (D.R.P. 99314, franz. Zusatzpatent zu 206564.)

Sulfosäuren amidirter Alizarinfarbstoffe stellen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. 97637) dadurch her, dass sie die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivate mit sulfirenden Mitteln behandeln, oder dass sie auf Sulfosäuren der Polyoxyanthrachinonderivate Ammoniak einwirken lassen. Die Sulfirung gelingt meist mit 2 bis 5 Theilen mässig starker rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade; die entstandenen aussalzbaren Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und erzeugen auf gebeizter Wolle meist klarere und grünstichigere Nuancen als die unsulfirten Farbstoffe. Die Amidirung der nach den D.R.P. 62505, 63692 und 69934 erhältlichen Polyoxyanthrachinonsulfosäuren erfolgt nach den Angaben des Hauptpatentes 72204.

Den Ersatz der Amidogruppe in Amidoanthrachinonen durch die Oxygruppe bewirken die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning (D.R.P. 97688) dadurch, dass sie die Lösung von Amidoanthrachinonen in conc. Schwefelsäure je nach Anzahl der vorhandenen Amidogruppen mit äquimolekularen Mengen eines Nitrits bez. der entsprechenden Menge Nitrososchwefelsäure versetzen und erwärmen. (Der Vorgang entspricht der sogen. Umkochung von diazotirten Amidogruppen in verdünnter Säure.)

Beizenfärrende Farbstoffe aus Dinitrodi-bromanthrachryson erhalten dieselben Fabriken nach D.R.P. 97287, indem sie das Di-bromid der Reduction unterwerfen und den so entstehenden, ziemlich werthlosen Beizenfarbstoff durch Kochen mit kohlensäuren oder fixen Alkalien in einen werthvollen blauen bez. braunen Farbstoff überführen.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning (franz. Pat. 277 366), dass auch Nitrogruppen, z. B. im Tetranitroanthrachryson, in wässriger Lösung gegen Amidoverbindungen ausgetauscht werden. Die durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Tetranitroanthrachrysons mit Anilin, Toluidin, Toluylendiamin u. s. w. erhältlichen Farbstoffe besitzen annähernd die gleichen Eigenschaften wie die von der Dinitroanthrachrysondisulfosäure und Aminen (franz. Pat. 270 387 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning) sich ableitenden Farbstoffe und zeichnen sich vor diesen durch grössere Walkechtheit und tiefere Nuancen aus; die ungebeizte Wolle wird blauschwarz angefärbt. (Die Condensation von Dinitroanthrachrysondisulfosäuren und aromatischen Aminen ist übrigens zuerst von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. im D.R.P. 89 090 beschrieben worden.)

Beizenfärrende, wasserlösliche, blaurothe bis violette Chromfarbstoffe werden von der gleichen Firma (D.R.P. 99 611 und franz. Pat. 275 993) in der Weise hergestellt, dass Anthraflavinsäure (2.6-Dioxanthrachinon) mit der 8 bis 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure (10 Proc.) bei 110° bis 120° sulfirt und die wasserlösliche Disulfosäure in dieser Schwefelsäure direct zur Dinitroanthraflavindisulfosäure nitrit wird. Die aus der wässrigen Lösung mit Kochsalz gefällte Nitrosäure wird durch Reduktionsmittel (Zinnsalz) in die Diamidoanthraflavindisulfosäure übergeführt und aus der blaurothen Lösung die letztere mit Chlorkalium gefällt. Ganz analog lässt sich Diamidoisanthraflavindisulfosäure gewinnen. In diesen Farbstoffen werden die Amidogruppen unter dem Einflusse gewisser Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd) durch Hydroxylgruppen ersetzt, wodurch neue Farbstoffe von bemerkenswerthen Eigenschaften entstehen.

Die in der franz. Patentschrift 275 993 beschriebenen beiden Tetraoxanthrachinon-disulfosäuren gehen nach dem franz. Pat. 278 198 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning bei Behandlung mit Mangan-superoxyd oder Salpetersäure in neue Pentaoxanthrachinon-disulfosäuren und Hexaoxyanthrachinon-disulfosäuren über. Von den beiden erhältlichen isomeren Hexaoxyanthrachinon-disulfosäuren ist die eine identisch mit der im franz. Pat. 232 906 beschriebenen Säure.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik erhält aus Dinitroanthrachinon beizenfärrende Farbstoffe (engl. Pat. 16 495; 97), indem sie die zuerst von den Farbenfa-

briken vorm. Friedr. Bayer & Co. beobachtete eigenthümliche Wirkung der Borsäure bei derartigen Reactionen ausnutzt und Dinitroanthrachinon bei Gegenwart von Schwefel und Borsäure mit einem grossen Überschuss rauchender Schwefelsäure (30 bis 40 Proc. SO₃-Gehalt) auf 120 bis 130° erhitzt.

Anschliessend an die eigentlichen Alizarinfarbstoffe seien hier noch die in den franz. Pat. 270 373 und 277 996 beschriebenen Producte der Badischen Anilin- und Soda-fabrik erwähnt, welche sich von Naphtazarin, jenem dem Alizarin nahe verwandten Dioxynaphtochinon, ableiten. Durch Condensation von Naphtazarin mit aromatischen Aminen werden neue Farbstoffe von erheblich blauerer Nuance gewonnen. Die in wässriger alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhaltenen Condensationsproducte werden wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit mit Sulfurungsmitteln behandelt oder durch Behandlung mit Alkalibisulfit in lösliche Verbindungen übergeführt; bei der Condensation empfiehlt sich ein Zusatz von Borsäure.

Das durch Einwirkung concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf Dinitronaphthalin 1:5 bei etw. Gegenwart von Reduktionsmitteln entstehende Zwischenproduct — das durch verdünnte Säuren in Naphtazarin übergeführt wird — vermag sich, sei es in isolirter Form und in schwefelsaurer Lösung, sei es in der erhaltenen Reactionsmasse direct, mit Phenolen zu condensiren und liefert so neue Farbstoffe, welche bei Anwendung des Phenols par excellence chromgebeizte Wolle in dunkel grünschwarzen Tönen, bei Anwendung von Nitrophenol in blauschwarzen Tönen anfärbten. Condensationsfähig sind ferner Resorcin, Pyrogallol, Dinitronaphthol, 2.6-Naphtolsulfosäure, 1.4-Naphtolsulfosäure u. s. w.

Schwefelfarbstoffe.

Dieses interessante Arbeitsgebiet, welches die Darstellung von Baumwolle direct im kalten Bade färbenden Farbstoffen zum Gegenstand hat, hat seit dem letzten Bericht manchen Zuwachs an Neuheiten zu verzeichnen, und die Zahl der Fabriken, welche sich mit diesem Gebiet befassen, ist in stetem Zunehmen begriffen.

Leider ist nach wie vor die Constitution dieser Schwefelfarbstoffe in tiefes Dunkel gehüllt, wenngleich es nicht an Versuchen fehlt, für gewisse Producte auch bestimmte Formeln, die immerhin sehr mit Vorsicht aufzunehmen sein werden, aufzustellen.

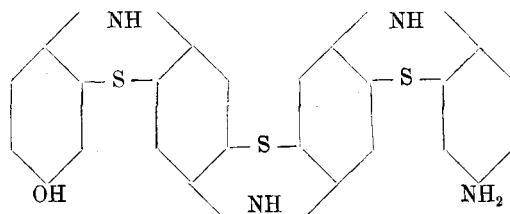
Wie schon in meinem vorhergehenden

Berichte ausgeführt, hat vorläufig nur emsiges Experimentiren auf diesem Gebiete Aussicht auf technischen Erfolg, allerdings nicht planloses Experimentiren. Bestimmte Directiven haben sich ohnehin von selbst ergeben.

Charakteristisch für das Gebiet der Schwefelfarbstoffe ist die Mannigfaltigkeit der erzielten Resultate bei nur geringen Änderungen der Versuchsbedingungen. Während z. B. nach dem franz. Pat. 264 900 von Vidal aus dem durch Condensation von p-Sulfanilsäure und p-Amidophenol gewonnenen blauen Farbstoffe (franz. Pat. 264 867) in der Schwefelschmelze ein schwarzer, jedoch mässig waschechter Farbstoff erhalten wird, liefert das durch längeres Erhitzen der oben genannten Componenten entstandene Condensationsproduct in der Schwefelschmelze einen ebenfalls schwarzen, jedoch wesentlich waschechteren und lichtechteren Farbstoff von erheblicher technischer Bedeutung. (Zusatzpat. vom 2. März 1898 zum franz. Pat. 264 900.)

Gewisse dihydroxylierte Azoverbindungen, wie der Disazofarbstoff aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Resorcin, liefern nach Vidal (franz. Pat. 272 600) beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien gleichfalls direct färbende intensive Farbstoffe; ähnliche Farbstoffe entstehen auch aus den Reductionsproducten solcher Azofarbstoffe, z. B. aus Diamidoresorcin, Amidodioxynaphthalin und Diamidodioxynaphthalin.

Direct färbende schwarze Farbstoffe werden ferner erhalten, indem man Schwefel auf ein Gemisch von Paraoxyamidothiophenylamin und Paradiamidothiophenylamin oder auch auf ein Gemenge von Paraoxyamidodiphenylamin und Paradiamidodiphenylamin einwirken lässt; es resultirt hierbei nach Vidal Paraoxyamidotetraphen-trithiazin von folgender Formel:



ein Körper, welcher in Wasser unlöslich, in Ätznatron mit violetter Farbe löslich ist, die Faser im Schwefelnatriumbade schwarz anfärbt und durch Oxydation auf der Faser an Echtheit gewinnt (D.R.P. 99 039).

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erhalten nach D.R.P. 97 285 olivgelbe bis braune, alkali- und säureechte Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen der sog. geschwefelten Condensationsproducte des

p-Toluidins und seiner Homologen bez. seiner Derivate mit Schwefel und Schwefelalkalien.

Auch stickstoffhaltige Substanzen der Fettreihe können in der Schwefelschmelze in Farbstoffe übergeführt werden. So benutzen nach franz. Pat. 279 332 The Vidal Fixed Aniline Dyes Ltd. Nitrocellulose, Schiessbaumwolle, das Einwirkungsproduct von Nitrirsäure auf Sägespäne, um in der Schwefelschmelze braunschwarze bis tief-schwarze Farbstoffe zu erzeugen, die sich vom Cachou de Laval dadurch unterscheiden, dass sie als wirkliche Farbstoffe einer Entwicklung auf der Faser nicht bedürfen.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning verschmelzen Amidonaphtholsulfosäuren, Dioxynaphtalinsulfosäuren, deren Nitrosoverbindungen und die sich von ersteren ableitenden Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkalien zu braunen bis schwarzen Farbstoffen (engl. Pat. 13 104⁹⁷). Die Verwendung der Amidonaphtholsulfosäuren und der Dioxynaphtalinsulfosäuren für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen ist übrigens schon in älteren Patenten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (franz. Pat. 253 213 und engl. Pat. 17 738⁹⁸) beschrieben worden.

Violette, blaue, blaugrüne und schwarze Farbstoffe erhält die Badische Anilin- und Soda-fabrik durch Verschmelzen von 1.8-Dinitronaphthalin (franz. Pat. 277 530).

Ferner verschmilzt Ashworth (engl. Pat. 18 762) Nitroamidoxy carbonsäuren (wie Nitrosalicylsäure, ev. unter Zusatz von Nitrosophenol) zu grauen bis schwarzen Farbstoffen.

Nach Kalle & Co. endlich (D.R.P. 98 439) werden schwefelhaltige Farbstoffe der Naphtalinreihe erhalten, wenn man solche Naphtalinpolysulfosäuren, welche mindestens 2 Sulfogruppen in der Meta-Stellung enthalten, mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt.

Bei der Eigenartigkeit der durch diese Patente bekannt gewordenen Resultate — es werden danach meist braune bis schwarze Farbstoffe aus den in chemischer Beziehung allerverschiedensten Materialien gewonnen — dürfte sich namentlich für das Patentamt die Prüfung solcher Erfindungen auf Neuheit für die Folge recht schwierig gestalten.

Neuere Fachliteratur.

Der zweite Theil des von Heumann angefangenen, gross angelegten Werkes: Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, dessen Fortsetzung P. Friedländer nach dem Tode

Heumann's übernommen hat, ist nunmehr nach längerer Zwischenpause erschienen (Braunschweig, Vieweg & Sohn). Er behandelt die Nitrofarbstoffe, die Nitrosofarbstoffe und die Zwischenprodukte der Azofarben-industrie (Naphthalinderivate, Naphtylamine, Naphtole, Dioxy-, Amidoxy- und Diamidonaphthaline und deren Sulfosäuren u.s.w.). Die deutschen Reichs-Patente sind wörtlich wiedergegeben, auszugsweise auch die versagten und zurückgenommenen Patentanmeldungen.

Von dem in dem vorhergehenden Berichte angezeigten Werke: Bülow, chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Patentliteratur (Leipzig, Wigand) ist der zweite (Schluss-) Band erschienen. Derselbe behandelt das Gesamtgebiet der Azofarbenchemie an der Hand der ausführlich wiedergegebenen Patente nach der von Bülow eingeführten, etwas eigenartigen Eintheilung in Hauptklassen, Unterklassen, Ordnungen, Familien, Gattungen, Arten und Sippen. Die technische Darstellung der einzelnen Farbstoffe wird kurz angeführt.

Beide Arbeiten können als Nachschlagewerke benutzt werden.

Berichtigung

Von

Dr. H. Noerdlinger.

Herr Dr. Eichengrün bemerkt in seinem Referat über die neuen Arzneimittel im zweiten Semester 1898¹⁾, die von mir unter der Bezeichnung Sanolith hergestellten Desinfectionstafeln seien „durchaus keine Neuheit, da die Idee bereits vor 6 Jahren Schering geschützt sei“. Demgegenüber erlaube ich mir zu bemerken, dass allerdings der Firma Schering vor einigen Jahren — und zwar, wenn ich nicht irre, durch Gebrauchsmuster — die Idee, Kieselguhr mit Formaldehydlösung zu tränken, geschützt worden ist. Die Herstellung der Sanolith-Tafeln erfolgt dagegen nicht durch Tränken von Gypstafeln mit Formaldehydlösung, sondern durch Abbinden von gebranntem Gyps pulver mit Formaldehydlösung. Durch dieses Verfahren wird ein an Formaldehyd reicheres Product erhalten als durch blosses Tränken²⁾. Wenn auch diese Idee recht nahe gelegen hat, so ist sie doch vor Kurzem noch neu gewesen, denn es wurde darauf im November v. J. das D.R.P. No. 101808 ertheilt. Außerdem wurde vom Patentamt ein gegen die Ertheilung dieses Patents erhobener Einspruch mit folgender, auch auf die Ausführungen Eichengrün's zutreffender Begründung abgewiesen:

¹⁾ d. Zft. 1899, 10, 222.

²⁾ Diese formaldehydreiche Massen können überdies noch mit Formaldehydlösung beliebig getränkt und dadurch angereichert werden.

„Wie der Anmelder in seiner Entgegnung auf den Einspruch zutreffend ausführt, ist das Wesen der Erfindung, welche der Anmeldung zu Grunde liegt, von dem Einsprechenden nicht richtig erkannt worden. Es handelt sich hier nicht um das Tränken abgebundenen Gypses oder anderer poröser Körper mit Formaldehyd, sondern um das Abbinden des Gypses mit Formaldehydlösung, wodurch ein wesentlich verschiedenes Product erhalten wird.“

Der Einspruch war deshalb zurückzuweisen und das Patent zu ertheilen.“

Erwiderung.

Von

Dr. A. Eichengrün.

Den vorstehenden Ausführungen kann ich nicht beipflichten, da in denselben mit Unrecht Idee und Darstellungsverfahren identifiziert sind. Wenn Herr Dr. Noerdlinger, statt nach dem Schering'schen Verfahren „aus Kieselguhr, Stärkemehl, trocknen Salzen (also auch Gyps) in geeigneter Weise, etwa durch Pressen, geformte poröse Körper mit Formalin zu tränken“, die wässrige Formaldehydlösung selbst zum Abbinden des gebrannten Gypses benutzt und hierdurch formaldehyd-reichere Produkte erhält, so liegt darin zweifellos eine Verbesserung der Darstellungsweise solcher desinficirender Tafeln, und diesem „technischen Effekte“ wird auch wohl die Patentfähigkeit des Darstellungsverfahrens zuzuschreiben sein.

Dass letzteres jedoch nur eine verbesserte Ausführungsform einer alten Idee ist, wie ich l. c. behauptet hatte, geht deutlich aus dem Wortlaute der Gebrauchsmusteranmeldung der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering No. 18463 vom 26. September 1893 hervor, deren Anspruch lautet: „Formalin (Formaldehyd) angeordnet in festem porösem Material bez. in Vereinigung mit festem porösem Material“; und in der die grundlegende Idee dargelegt ist mit den Worten: „Solchen und anderen Überständen abzuheften, soll das Formaldehyd in eine leicht handliche, seine Verdunstung auch ohne Erwärmung gestattende Anordnung gebracht werden, indem man poröse Körper mit Formaldehyd tränkt. — Die Gestalt der aufsaugfähigen porösen Masse, welche als Pulver oder auch als Platten oder sonstige Formstücke hierbei Verwendung finden kann, ist selbstverständlich von untergeordneter Bedeutung, die Hauptsache ist die gekennzeichnete Anordnung des Formalins durch Vereinigung desselben mit porösem, aufsaugfähigem Material.“

Auf welchem technischen Wege diese Vereinigung geschieht, ist doch wohl für die Beurtheilung der Neuheit der Idee dieses Desinfectionverfahrens ohne Bedeutung.