

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduction von Chromoxydsalzen.** (No. 115 463. Vom 5. Mai 1899 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Es wurde gefunden, dass sich die Oxydulverbindungen des Chroms, insbesondere das Chromosulfat, sehr leicht und glatt gewinnen und isolieren lassen durch die elektrolytische Reduction der Chromoxydverbindungen in stark saurer Lösung und bei hoher Stromdichte. Durch dieses Verfahren sind die durch eine energische Reduktionskraft ausgezeichneten Chromoverbindungen technisch verwerthbare Produkte geworden: Beispielsweise wird zur Darstellung von Chromosulfat aus Chromisulfat in einer Zersetzungszelle durch Einsetzen eines Diaphragmas ein Anoden- und Kathodenraum hergestellt. Der erstere wird mit 30 Proc. Schwefelsäure beschickt, als Anode eine Bleielektrode verwendet. In den Kathodenraum giesst man eine Lösung von 500 Gewichtsth. Chromsulfat in 500 Raumth. Wasser und 250 Raumth. concentrirter Schwefelsäure, benutzt als Kathode eine Elektrode aus Blei und reducirt mit einem Strom von hoher Dichte, zweckmässig mit 1000 bis 1500 Ampère pro Quadratmeter. Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus; es enthält ungefähr 1 Mol. Krystallwasser, verändert sich nicht beim Liegen an der Luft und löst sich langsam in Wasser mit schwach blaugrüner Farbe.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse, darin bestehend, dass man concentrirte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle dem elektrischen Strome aussetzt.

**Darstellung von p-Diamidostilben.** (No. 115 287. Vom 14. November 1899 ab. Dr. Martin Freund und Dr. Rob. Niederrhofheim in Frankfurt a. M.)

Es wurde gefunden, dass beim Behandeln von p-Dinitrostilben mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium in wässriger Lösung sich dasselbe leicht und in guter Ausbeute in p-Diamidostilben überführen lässt. 100 g p-Dinitrostilben werden mit 1½ l Wasser kurze Zeit aufgekocht und mit 250 g festem Schwefelnatrium versetzt. Man kocht noch etwa ½ Stunde auf und filtrirt nach dem Erkalten. Nach mehrmaligem Auskochen mit heissem Wasser löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt die Base aus der salzauren Lösung mit Alkali aus. Zur Reinigung wird die Base nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit starker rauchender Salzsäure ausgefällt, wobei sich das salzaure Salz der Base grauweiss krystallinisch abscheidet.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von p-Diamidostilben aus p-Dinitrostilben, gekennzeichnet durch die Verwendung von Schwefel-

natrium oder Schwefelkalium in wässriger Lösung als Reduktionsmittel.

**Darstellung von  $\psi$ -Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduction.** (No. 115 517. Vom 19. Januar 1900 ab. E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** 1. Verfahren zur Herstellung von  $\psi$ -Tropin aus Tropinon, darin bestehend, dass man das Product der elektrolytischen Reduction des Tropinons aus der alkalischen oder alkalisch gemachten Lösung mit Äther extrahirt und aus dem auf kleines Volumen eingedampften Extract das  $\psi$ -Tropin auskrystallisiren lässt, während das Tropin als in Äther leichter löslich in Lösung bleibt. 2. Die Ausführung der elektrolytischen Reduction des Tropinons in saurer Lösung zur Gewinnung einer grösseren Menge  $\psi$ -Tropins neben Tropin.

**Darstellung von  $\beta$ -Dinaphtylamin und dessen**

**Derivaten.** (No. 114 974. Vom 27. August 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Bei der Prüfung von Körpern der  $\beta$ -Naphtylaminreihe auf ihr Verhalten gegen schweflige Säure oder deren Salze hat sich herausgestellt, dass hierbei sehr stabile, wohl charakterisierte und gut krystallisirende Substanzen entstehen, welche als Derivate des  $\beta$ -Dinaphtylamins aufzufassen sind. Sie kommen zu Stande, indem bei der Einwirkung von schwefriger Säure oder deren Salzen 2 Mol. des  $\beta$ -Naphtylaminderivates unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak zu dem entsprechenden Dinaphtylaminprodukt zusammentreten. Aus  $\beta$ -Naphtylamin erhält man auf diese Weise das bekannte  $\beta$ -Dinaphtylamin, aus den  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren entstehen die symmetrischen  $\beta$ -Dinaphtylaminsulfosäuren, aus den  $\beta$ -Amidonaphtolsulfosäuren die symmetrischen Dioxydinaphtylaminsulfosäuren. Die Reaction verläuft am besten bei Temperaturen um 100° C. Vor den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von  $\beta$ -Dinaphtylamin, bei denen höhere Temperaturen (170 bis 190°) angewendet werden müssen, hat die vorliegende den grossen Vorzug, dass die Reaction bei relativ niedrigen Temperaturen verläuft, wodurch das Arbeiten in grösserem Maasstabe erheblich erleichtert wird. Der Hauptvortheil des Verfahrens aber besteht darin, dass es eine ganz allgemeine Anwendbarkeit zulässt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Dinaphtylamin und von Abkömmlingen desselben, darin bestehend, dass man  $\beta$ -Naphtylamin oder die Derivate desselben der Einwirkung von schwefriger Säure oder deren Salzen unterwirft.

**Trockne Destillation von Holz und verwandten Materialien.** (No. 114 637. Vom 23. Juli 1898 ab. Carl Weyland in Berlin.)

Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur trocknen Destillation von Holz und verwandten Materialien, durch welches ermöglicht ist, die Zersetzung der Aceton liefernden Sub-

stanzen und des Harzgehaltes vorwiegend in erster Phase, und sodann erst in zweiter Phase die Zersetzung der Hauptmenge der Essigsäure und Methylalkohol liefernden Bestaudtheile auszuführen, so dass, gewissermaassen als Vorlauf, eine neben Terpentinöl und Harzproducten die Hauptmenge Aceton enthaltende Fraction, und darauf eine aus der Hauptmenge Essigsäure und Methylalkohol bestehende, von Aceton fast freie Fraction gewonnen wird. Bei Einwirkung einer nicht zu hohen, unter  $315^{\circ}$  liegenden Temperatur bilden sich aus der Cellulose Methylalkohol und Essigsäure, während aus den inkrustirenden Substanzen Aceton (Ketone), Aldehyde etc. neben Theer bei Temperaturen über  $160^{\circ}$  unter Mitwirkung der vorhandenen anorganischen Salze (insbesondere Kalk und Kieselsäure) entstehen. Die Zersetzung der inkrustirenden Substanzen kann, wie aus der Patentschrift 94 467 bekannt, dadurch gefördert werden, dass man sie in der Wärme mit Phenolen bez. Theerdämpfen behandelt. Hierbei bildet sich namentlich Aceton neben Theer und Dioxyphenolen bez. deren Homologen. Diese Thatsache wird nun in der Weise benutzt, dass man außerhalb der zur Destillation des Holzes dienenden Retorte aus Rohtheer (beispielsweise Holztheer) oder leichten Theerölen entwickelte Theerdämpfe (Temperatur  $160$  bis  $216^{\circ}\text{C}.$ ) im Gemisch mit so viel Kohlensäure, dass die aus der Holzretorte entweichenden Gase etwa 60 Proc. davon enthalten, durch die beschickte und vorgewärmte Holzretorte leitet und bei  $216$  bis  $225^{\circ}$  im Innern der Holzretorte destilliert. Diese beträchtliche Zumischung von Kohlensäure hat den Zweck, der Zersetzung der Dioxyphenole, insbesondere ihrer Oxydation, vorzubeugen. Das schwach gelbliche ölige Destillat enthält, neben Terpentinöl und anderen leicht auf Kroost zu verarbeitenden Ölen, die Hauptmenge des erhältlichen Acetons. Hat die Temperatur in der Holzretorte etwa  $216$  bis  $225^{\circ}$  erreicht, so besteht ihre Füllung wesentlich nur aus Cellulose. Die Zufuhr des Stromes aus Theerdämpfen und Kohlensäure wird jetzt abgestellt, und die Kohlenretorte, nachdem die Vorlage gewechselt, bei schwachem Feuer ( $350^{\circ}$  im Maximum in der Retorte) weiter erhitzt. Es geht nunmehr, da der Wassergehalt schon bei der vorigen Operation ausgetrieben wurde, starke Essigsäure über, ausserdem bildet sich ein hochprozentiger Methylalkohol, der fast kein Aceton enthält. Gegen Ende der Operation kommt, bei gesteigerter Temperatur, Theer, der für sich aufgefangen werden kann. Zur praktischen Ausführung wird beispielsweise Holztheer, mit einer zur Entwicklung der erforderlichen Kohlenäure hinreichenden Menge Oxalsäure und Schwefelsäure versetzt, in die Retorte A (Fig. 10) gegeben, welche mit der Holzretorte B am Boden derselben communicirt. Letztere enthält zwischen siebartig durchlochten Böden  $b^1$   $b^2$  die Holzbeschickung. Oberhalb des oberen Bodens ist Retorte B in Verbindung mit dem Kühlkasten C, welcher die condensirten Fractionen nach den Vorlagen D und E, die Abgase der zweiten Operation durch c nach der Feuerung entlässt. Durch geeignete Befeuerung der Retorte A entwickelt man zunächst einen Kohlensäurestrom, der die Luft aus der Retorte B verdrängt, und dann Kohlensäure im Gemisch mit

Theerdämpfen. Es empfiehlt sich, das Durchleiten der gasförmigen Producte aus A durch B anfänglich durch Saugung zu unterstützen, indem man so lange saugt, als die Temperatur in A noch unterhalb  $130^{\circ}$  ist. Bei Erreichung dieser Temperatur stellt man unter Retorte B ein gelindes Feuer an und verbindet sie mit Vorlage D; die flüchtigeren Bestandtheile des in B sich bildenden Theeres wirken zusammen mit den eingeleiteten Theerdämpfen, während die schwerflüchtigen nach unten sinken und sich unterhalb des Siebbodens  $b^1$  sammeln. Ist die Temperatur in Retorte B bis auf etwa  $216$  bis  $225^{\circ}$  gestiegen, so stellt man die Retorte A ab und wechselt die Vorlage D, welche die Acetonfraction enthält, gegen die Vorlage E um, und destilliert weiter, indem man die Temperatur der nunmehr in der Hauptsache Cellulose enthaltenden Retorte B rasch ansteigen lässt. Man stellt die Destillation ein, sobald Theerdämpfe in erheblicher Menge überzugehen beginnen.

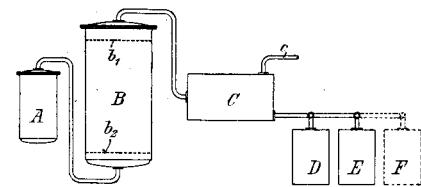


Fig. 10.

Man kann indess auch noch weiter destillieren unter Wechsel der die Essigsäure- und Methylalkoholfraction enthaltenden Retorte E gegen die punktierte Vorlage F, und erhält dann als dritte Fraction ein Gemenge von Theer mit wenig Essigsäure, welches man durch Stehenlassen scheidet. Die Theerretorte A ist nach dem Abstellen möglichst rasch zu entleeren, indem der Rückstand in kurzer Zeit eine so feste Beschaffenheit annimmt, dass seine Entfernung sich sehr schwierig gestaltet; auch in Retorte B wird der unter dem Siebboden  $b^1$  aufgesammelte Theer zweckmäßig vor Beginn der zweiten Operation abgezogen.

*Patentanspruch:* Verfahren zur fractionsweisen trocknen Destillation von Holz und verwandten Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man in erster Phase vermittelst allmählicher Erhitzung auf  $216$  bis  $225^{\circ}$  in Gegenwart eines Theerdämpfekohlensäurestromes Aceton liefernde Zersetzung, und darauf in zweiter Phase, vermittelst rascher Steigerung der Erhitzung unter Abstellung des Theerdämpfekohlensäurestromes Essigsäure- und Methylalkohol liefernde Zersetzung bewirkt.

**Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Circulation der Lauge ermöglicht. (No. 114 739. Vom 3. Februar 1900 ab. Max Haas in Aue i. S. und Dr. Felix Oettel in Radebeul b. Dresden.)**

Die Erfindung betrifft einen Apparat (Fig. 11), dessen Einrichtung es gestattet, die Circulation selbstthätig ohne jeden Kraftaufwand und ohne Aufsicht herbeizuführen, indem lediglich eine dem elektroly-

tischen Process innenwohnende Bewegungsenergie, die bisher unbenutzt geblieben war, benutzt wird.

**Patentanspruch:** Eine Einrichtung an elektrolytischen Zersetzungsapparaten, insbesondere an solchen mit mehreren Kammern und zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, welche Einrichtung die

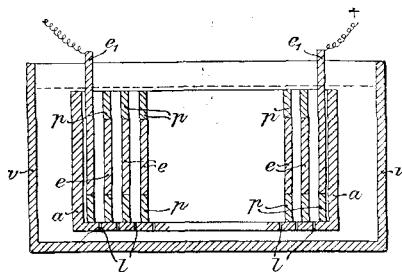


Fig. 11.

Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Circulation der Lauge ermöglicht, dadurch gekennzeichnet, dass der eigentliche elektrolytische Behälter (*a*) am Boden mit Öffnungen (*l*) versehen und derart in einem Laugenbehälter (*V*) eingebaut ist, dass die Lauge des elektrolytischen Behälters durch den aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Behälters hinweg in den äusseren Behälter getrieben wird, aus welchem sie durch die Bodenöffnungen des elektrolytischen Behälters wieder in diesen eintritt.

### Klasse 18: Eisen-Hüttenwesen.

**Erzeugung eines phosphorsäurereichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen.** (No. 115 787. Vom 18. April 1899 ab. A. J. L. af Forselles in Christiania.)

Zur praktischen Ausführung des im Anspruch beschriebenen Verfahrens können folgende Mischungen benutzt werden, welche aber nur als Beispiele aufzufassen sind: 5 Theile weicher Bessemerstahl (Kohlengehalt = 0,20 Proc.), 5 Theile Apatit, 1,5 bis 3 Theile Holzkohle, oder 5 Theile weicher Bessemerstahl (Kohlengehalt = 0,20 Proc.), 2,5 Th. Apatit, 2,5 Theile kohlensaurer Kalk, 0,5 bis 3 Th. Holzkohle. Der Gehalt an Phosphorsäure in dem durch Schmelzen von Möllerungen dieser Art erhaltenen Roheisen und Schlacke ist: in dem Eisen 11,58 bez. 5,90 Proc., in der Schlacke 13,04 bez. 14,70 Proc.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erzeugung eines phosphorsäurereichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen in einem Arbeitsvorgange, darin bestehend, dass man in einem Schachtofen eine Mischung von Kohle, Schmiedeeisen- oder Stahlabfall sowie, falls erforderlich, von Flussmitteln und so viel phosphorführende Bergart schmilzt, dass das erhaltene Roheisen einen für dünnflüssigen Roheisenguss oder für Behandlung nach dem basischen Bessemer- oder Martin-process erforderlichen Phosphorgehalt bekommt, während gleichzeitig die Schlacke einen solchen Phosphorgehalt erhält, dass sie sich zur Düngung eignet.

### Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

**Darstellung blauvioletter Säurefarbstoffe der o-Tolyldiphenylmethanreihe.** (No. 115 653. Vom 21. Januar 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Es wurde gefunden, dass bei Verwendung von Dibenzyl-m-tolidin, welches bislang zur Darstellung von Säurefarbstoffen der o-Tolyldiphenylmethanreihe noch nicht benutzt wurde, sich Farbstoffe erhalten lassen, welche vor den mit Hülfe von Dibenzylanilin erhaltenen Producten durch bessere Alkaliechtheit und wesentlich blauere Nüance ausgezeichnet sind und daher grösseren technischen Werth besitzen. Man gewinnt diese Säurefarbstoffe entweder durch Oxydation der nach bekannten Methoden darstellbaren Leukosulfosäuren des Dibenzylamido-o-tolyl-tetramethyl- (bez. äthyl-) diamidodiphenylmethans oder durch Sulfoniren der ebenfalls nach bekannten Methoden zu erhaltenen basischen Farbstoffe aus den oben genannten o-Tolyldiphenylmethanderivaten. In beiden Fällen entstehen dieselben Producte.

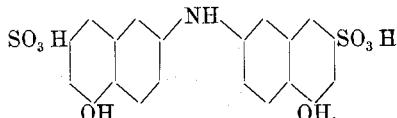
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung blauvioletter Säurefarbstoffe der o-Tolyldiphenylmethanreihe, darin bestehend, dass man die Leukosulfosäure des Dibenzylamido-o-tolyl-tetramethyl- (bez. äthyl-) diamidodiphenylmethans zum Farbstoff oxydiert, oder das Dibenzylamido-o-tolyltetramethyl- (bez. äthyl-) diamidodiphenylcarbinol durch Behandlung mit Oleum sulfonirt.

**Darstellung von Azofarbstoffen mit Hülfe des Orthochlorparanitranilins.** (No. 114 810. Vom 30. August 1898 ab. Leo-pold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.) Die in der Patentschrift 112 281<sup>1)</sup> beschriebenen Azoderivate des o-Chlor-p-nitranilins gehen bei gelinder Reduction in werthvolle amidirte Farbstoffe über, in denen die durch die Gegenwart des Chloratoms hervorgerufenen besonderen Eigenschaften der ursprünglichen Farbstoffe — blau-stichige Nüance und gute Waschechtheit — erhalten sind.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Reduction der laut Patent 112 281 erhältlichen Farbstoffe mit Schwefelalkalien.

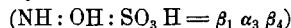
**Darstellung von Baumwolle direct färben-den Azofarbstoffen aus Dioxydinaphthylamindisulfosäure.** (No. 114 841. Vom 25. October 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elbersfeld.) In der Patentschrift 114 974 ist eine Dioxydinaphthylamindisulfosäure beschrieben, welche bei der Einwirkung von schwefriger Säure oder deren Salzen auf die in der Patentschrift 75 469 beschriebene  $\beta_1 \alpha_3 \beta_4$ -Amidonaphtolmonosulfosäure entsteht, und deren Constitution durch folgendes Schema veranschaulicht wird:

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 673.



Vermöge der beiden Hydroxylgruppen ist die Säure befähigt, mit 1 oder 2 Mol. einer Diazoverbindung sich zu äusserst werthvollen Azofarbstoffen zu vereinigen. Diese Farbstoffe, besonders diejenigen mit 2 Mol. Diazoverbindungen, besitzen in ganz hervorragendem Maasse die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in äusserst klaren rothen bis blauen Tönen von bemerkenswerther Waschechtheit und guter Lichtechtheit anzufärben. Sie stellen eine vollkommen neue Gattung von direct ziehenden Farbstoffen dar. Die Kuppelung mit 1 Mol. einer Diazoverbindung erfolgt am besten in schwach saurer, diejenige mit 2 Mol. am glattesten in sodaalkalischer Lösung. Bei der Kuppelung mit 2 Mol. kann man ein und dieselbe oder zwei verschiedene Diazocomponenten verwenden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen, die Baumwolle direct färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man die in der Patentschrift 114 974 beschriebene Dioxydinaphylamindisulfosäure



mit 1 oder 2 Mol. einer und derselben Diazoverbindung oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen combinirt.

**Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe.** (No. 115 337. Vom 14. Juni 1899 ab. Dr. C. Dreher in Freiburg i. B.)

Versuche haben ergeben, dass die direct durch Erhitzen von gewöhnlichem Harz mit Schwefelalkalien und Schwefel erhaltenen Farbstoffe sehr wenig farbkraftig sind und dass bedeutend farbkraftigere und somit werthvollere Farbstoffe durch die gleiche Schmelze mit Schwefelalkali und Schwefel erhalten werden, wenn das Harz zuvor durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure in Nitroproducte übergeführt wird. Es werden so schwarzbraune Farbstoffe gewonnen, die Baumwolle direct im alkalischen bez. schwefelalkalischen Bade anfärbn.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe durch Schmelzen von mit concentrirter Salpetersäure behandeltem Colophonium mit Schwefel und Schwefelalkalien.

### Klasse 23: Fett- und Oelindustrie.

**Abscheidung von Fetten und Oelen aus Condenswasser.** (No. 115 744; Zusatz zum Patente 112 512<sup>1)</sup> vom 13. Juni 1899. Julius Schwager in Berlin.)

Das Condensationswasser, welches beim Betriebe mit Dampf von hoher Spannung oder überhitztem Dampf entsteht, enthält eine Emulsion von Öl und Wasser mit infolge der hohen Temperatur des Frischdampfes zersetzen Schmierfetten. Aus den letzteren entstehen fettsaure, harzige Verbindungen, welche ein Opalisiren des sonst klaren Wassers hervorrufen. Um die Entölung des Condensations-

wassers auch in diesen schwierigen Fällen durchzuführen, wird wie folgt verfahren.

**Patentanspruch:** Ausführungsform des durch Patent 112 512 geschützten Verfahrens zur Entfettung und Entölung von Condenswasser, dadurch gekennzeichnet, dass das Condenswasser vor der Filtration über bituminöse Kohle zwecks Bindung der in dem Condensat gelösten, fettsauren Verbindungen, welche als Zersetzungspoducte bei der hohen Temperatur des hoch gespannten oder überhitzten Dampfes entstanden, mit Alkalien behandelt wird.

### Klasse 53: Nahrungs- und Genussmittel.

**Gewinnung wasserlöslicher Kaseinverbindungen mittels citronensaurer Salze.** (No. 115 958. Vom 3. November 1897 ab. „Nutricia“ Gesellschaft für Herstellung von Kindermilch nach Prof. Dr. Backhaus, Opdenhoff & Co. in Berlin.)

Die vorliegende Erfindung verfolgt den Zweck, das Kasein auf einfache Art in ein lösliches, schmackhaftes Dauerproduct überzuführen. In dem Trinatriumcitrat wurde ein vorzügliches Mittel gefunden, welches das Kasein theilweise zu lösen gestattet. Es besitzt dieses Salz gegenüber den meisten anderen Kasein lösenden Alkalien den Vortheil, dass eine nachtheilige Geschmacksveränderung dadurch nicht bewerkstelligt wird. Als passendste Menge wurden 2,5 g Natriumcitrat pro Liter Milch gefunden. Um ein Gerinnen der Lösung bei stärkerem Erhitzen zu vermeiden, ist nur nötig, dass das Natriumcitrat schwach alkalisch auf Lackmus reagiert, oder man verwendet pro Liter Milch 2,5 g neutrales Natriumcitrat und etwa 0,25 g Natriumbicarbonat, oder 1,5 g neutrales Natriumcitrat und ungefähr 1,0 g Trinatriumphosphat.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen aus Milchkasein, dadurch gekennzeichnet, dass Milchkasein in feuchtem Zustande mit Trinatriumcitrat eventuell unter Beigabe von Natriumbicarbonat oder Trinatriumphosphat zerrieben und das Product getrocknet wird.

### Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

**Saturation des Rübensaftes mit Kohlensäure und schwefliger Säure.** (No. 115 175. Vom 27. März 1900 ab. Theodor Halpaus in Bielau bei Neisse.)

Von dem bisherigen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende dadurch, dass die zweite und dritte Saturation wegfällt und die Rübensaft schon in der ersten Saturation, nachdem sie durch Kalk und Kohlensäure bis auf eine Alkalität von etwa 0,12 Proc. behandelt worden sind, und ohne den Schlamm abzufiltriren, mit Schwefeldioxyd bis zur niedrigsten Alkalität behandelt werden, und zwar in derselben Station. Nur bei ganz kleinen Anlagen wird die erste Saturation filtrirt, um die Säfte sodann nur mit Schwefeldioxyd zu behandeln. Durch dieses neuartige Verfahren kommen die Pressen der übrigen Stationen in Wegfall, und es genügt die halbe Filterfläche und wird beim Pressen eine äusserst saubere Arbeit erzielt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 698.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung des Rübensaftes, dadurch gekennzeichnet, dass man den durch die Scheidung und Saturation mit Kalk und Kohlensäure gereinigten Rübensaft entweder im filtrirten oder unfiltrirten Zustande sofort mit Schwefeldioxyd bis zur niedrigsten Alkalität behandelt, so dass die gebräuchliche zweite und dritte Saturation in Wegfall kommt.

**Reinigen von Zuckersäften durch verkupfertes Zinkpulver.** (No. 115 629. Vom 6. Januar 1899 ab. Albert Verley in Courbevoie b. Paris.)

Das Verfahren besteht darin, dass man die Zuckersäfte auf eine Temperatur von 80° C. erwärmt und dann mit dem Kupferzinkpaar von Gladstone und Tribe als Reductionsmittel durchröhrt. Sobald man dieses den erwärmmten Säften zusetzt, werden die färbenden organischen Stoffe reducirt und zusammen mit dem Reductionsmittel niedergeschlagen. Vortheilhaft behandelt man die

Zuckersäfte vor dem Zusetzen des Reductionsmittels mit Ozon, zum Zweck, ein wirksames Entfärbten der Säfte zu erzielen. Das Kupferzinkpaar wird in folgender Weise hergestellt: Feinstes Zinkpulver wird in Wasser vertheilt und dann unter ständigen Umrühren eine Lösung von Kupfersulfat zugesetzt. Letzteres wird im Verhältniss von 1 zu 100 Theilen Zinkpulver verwendet. Das Pulver wird sofort nach seiner Herstellung dem auf 80° C. erhitzten Zuckersaft zugesetzt und mit ihm eine Stunde lang beständig verrührt. Man verwendet 1 Theil Pulver auf 100 Theile Saft.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften, darin bestehend, dass man die Säfte — gegebenen Falles, nachdem man sie mit Ozon behandelt hat — bei ca. 80° mit mit Kupfersulfatlösung versetztem Zinkpulver durchröhrt, zum Zweck, die in den Säften enthaltenen färbenden Stoffe zu reduciren und zusammen mit dem Reductionsmittel niederzuschlagen.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Der Manganerzhandel Russlands.<sup>1)</sup>

Der Handel Russlands in Manganerzen ist allmählich zu grosser Bedeutung gelangt, so dass die meisten Stahlfabrikanten und sonstigen Verbraucher von Manganerz jetzt ihren Bedarf von dort decken. Die Bergwerke befinden sich in der Provinz Kutais, in der Umgebung eines Dorfes Tchiatura, welches 110 Meilen von Poti entfernt liegt, und bedecken eine Fläche von mehr als 60 Quadratmeilen. Nach den letzten Schätzungen, welche sich aber nur auf das Erz an der Oberfläche beziehen und daher nicht verlässlich sind, sollen die Lager 8 Millionen tons Erz enthalten. Die Ausfuhr von Manganerz von Tchiatura nach Europa und den Vereinigten Staaten von Amerika belief sich seit 1881 auf folgende Mengen in tons:

1881 . . .	11 048	1890 . . .	171 467
1882 . . .	12 498	1891 . . .	100 344
1883 . . .	15 971	1892 . . .	168 950
1884 . . .	20 688	1893 . . .	167 526
1885 . . .	59 636	1894 . . .	180 243
1886 . . .	69 486	1895 . . .	160 277
1887 . . .	53 680	1896 . . .	193 641
1888 . . .	29 857	1897 . . .	231 868
1889 . . .	69 504	1898 . . .	296 000

Im Jahre 1899 sollen sich die Verkäufe auf 400 000 tons belaufen haben, und für das laufende Jahr werden sie im voraus auf über 500 000 tons geschätzt. Das Tchiatura-Erz enthält bei sachgemässer Behandlung 51 bis 53 Proc. metallisches Mangan oder 83 bis 87 Proc. Superoxyd. Der Phosphorgehalt ist gering und übersteigt nicht 0,16 Proc., der Gehalt an Kieselerde ist nicht höher als 8 Proc. Im Allgemeinen enthält das Erz jedoch nur 47 bis 48 Proc. Mangan.

Zu Anfang 1900 stellte sich der Preis des Erzes frei Eisenbahnstation Tchiatura auf 6,50 Kopeken

per Pud von 16,379 kg. Seitdem ist derselbe infolge der vermehrten Nachfrage auf 8 Kopeken gestiegen. Bei systematischer Bearbeitung der Minen und besseren Transportverhältnissen würde der Preis wesentlich ermässigt werden können und sich nicht höher als 5½ Kopeken stellen.

Zur Zeit wird das Erz von den Minen mittels Lastthieren bis zur Eisenbahn geschafft. Dort findet eine Umpackung für den Eisenbahntransport statt.

### Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau.

**Berlin.** Der im Reichstage ausgegebene Reichshaushaltsetat schliesst in Einnahme und Ausgabe mit 2 240 947 309 M. ab. Die Einnahme aus Zöllen und Verbrauchssteuern sind auf 890 330 850 M. (+ 20 605 850 M.) veranschlagt. Hiervon entfallen auf Zölle 478 978 000 (+ 5 758 000), Tabakssteuer 11 960 000 (- 183 000), Zuckersteuer 111 380 000 (+ 9 371 000), Salzsteuer 48 943 000 (+ 1 133 000), Maischbottich- u. Branntweinmaterialsteuer 18 087 000 (- 401 000), Verbrauchsabgaben von Branntwein 109 768 000 (+ 3 995 000), Brausteuer 31 136 000 M. (+ 971 000). In den Etat sind u. A. 600 000 M. eingestellt als erste Rate für die Errichtung eines neuen Dienstgebäudes des Reichs-Patentamtes, welches nothwendig geworden ist, da das bisherige Dienstgebäude sich als durchaus unzureichend erwiesen hat.

**Bukarest.** Die Einfuhr von Saccharin aus dem Auslande ist gesetzlich verboten worden. Nur den Apothekern steht es zu, sich Saccharin zu beschaffen, jedoch nur unmittelbar aus dem Auslande und nach Erlangung einer von der Central-Zollverwaltung für jede einzelne Sendung zu ertheilenden Ermächtigung und mit der Maassgabe, dass das Gesamtnettogewicht des Saccharins

<sup>1)</sup> The Chemical Trade Journ. — Reichs- und Staatsanzeiger.