

schem, dann auf elektrolytischem Wege, eine Verengung oder Erweiterung der Kugel — aus der permanent bleibenden Erhöhung oder dem Fall der Quecksilbersäule ersichtlich — eintritt. Mit Silber, Kupfer, Eisen und Nickel findet Verengung statt; mit Zink und Cadmium Erweiterung.

### 59. Rud. Biedermann; Patentbericht.

Job. Zeltner in Nürnberg (D. P. No. 1 v. 2. Juli 1877) stellt eine rothe Ultramarinfarbe her, indem er Ultramarinviolett auf  $130^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  C. erhitzt und der Einwirkung von Dämpfen einer mehr oder weniger concentrirten Salpetersäure ausgesetzt. Stark concentrirte Salpetersäure giebt eine bis zu lichtem Rosa aufsteigende Farbe; verdünnte Salpetersäure dagegen ein tieferes und dunkleres rothes Ultramarin.

Ferdinand Brünjes in Leopoldshall (D. P. No. 11 v. 19. Juli 1877). Verfahren zur Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus Kainit bezw. Kieserit. Die Verarbeitung derjenigen Stassfurter Mineralien, welche Magnesium und Schwefelsäure enthalten, auf schwefelsaures Kalium, unter Zusatz von Kaliumchlorid, blieb bisher ohne Erfolg, da das bei der Umsetzung der Salze sich bildende Magnesiumchlorid lösend und somit die Wechselersetzung der Salze hindernd auftrat. Um die lösende Wirkung des Magnesiumchlorids auf das durch Wechselersetzung von Kaliumchlorid mit Kieserit bezw. Kainit sich bildende schwefelsaure Kalium aufzuheben, fügt der Erfinder den Salzlösungen Alkohol hinzu. Ein Gemisch von 1.5—2 Aequivalenten Kaliumchlorid wird mit 1 Aequivalent Kieserit bezw. Kainit (letzterer unter Zusatz von 1 Aequivalent Kaliumchlorid) in der geringsten Menge Wasser, 460—600 Theilen (?) gelöst, und dann werden je nach dem Vol.-Gew. des Alkohols von diesem 0.25—0.5 Volumtheile der angewendeten Wassermenge hinzugesetzt. Jetzt hat die Schwefelsäure des Kieserits aus dem Chlorkalium Kaliumsulfat gebildet. Durch den Zusatz von Alkohol fällt gleichzeitig ein Theil des im Ueberschuss vorhandenen Kaliumchlorids mit dem schwefelsaurem Kalium nieder. Nach dem Austreiben des Alkohols aus der Lauge und Concentration bis auf  $30^{\circ}$  B. = 1.26 Vol.-Gew., scheidet sich reines Kaliumchlorid aus; bei der weiteren Concentration bis auf  $36^{\circ}$  B. = 1.23 Vol.-Gew., scheidet sich nach dem Abkühlen der Lauge, reiner Carnallit aus.

H. Grüneberg in Kalk bei Deutz (D. P. No. 35 v. 13. Juli 1877) hat einen Apparat zur Verarbeitung von Ammoniakwasser auf ammoniakalische Producte construiert; derselbe besteht aus 3 Kesseln, A, B und C. Der Kessel A dient als der Vorwärmer und empfängt das frische Ammoniakwasser. B ist der Kochkessel, welcher das in A vorgewärmte

Gaswasser enthält und directes Feuer empfängt. *C* ist ein dritter Kessel, in welchen das in *B* abgekochte Wasser gelangt; derselbe wird vom Feuer nicht berührt und dient zur Zerlegung des an nicht flüchtige Säuren gebundenen Ammoniaks durch Kalk. Die Operation ist folgende: Aus einem Reservoir wird *A* mit frischem Ammoniakwasser gefüllt, welches so lange darin verbleibt, bis es durch die aus dem Kessel *C* in denselben strömenden Dämpfe von Schwefelammonium und kohlen saurem Ammoniak nahezu befreit ist; es tritt sodann in den Kessel *B*, dessen bisheriger Inhalt in den Kessel *C* entleert war, und dient hier zur Dampfentwicklung während der Dauer der Operation. Die Dämpfe aus *B* treten in den Kessel *C*, welcher die zur Zerlegung des Inhaltes erforderliche Kalkmilch enthält, und treiben hier das freier werdende Ammoniak aus. Die aus *C* entwickelten Dämpfe steigen in das inzwischen mit frischem Ammoniakwasser gefüllte Gefäß *A* und treten von dort mit dem hier entbundenen Ammoniak in die mit Schwefel- oder Salzsäure gefüllten Sättigungskästen. Nach beendigter Austreibung des Ammoniaks aus *C* wird der Inhalt dieses Kessels entleert und aus *B* wieder ersetzt, während *B* wiederum aus *A* gefüllt wird.

Um den rohen unreinen Graphit zu reinigen, mischen Gebrüder Bessel in Dresden (D. P. No. 42 v. 2. Juli 1877) denselben innig mit 1—10 pCt. einer organischen Substanz und erhitzen dann mit Wasser zum lebhaften Kochen. Der Graphit steigt in die Höhe und kann abgeschöpft und getrocknet werden. Bedingung hierbei ist, dass die organische Substanz, wenn flüssig, mit Wasser nicht mischbar ist, wenn fest, von Wasser nicht benetzt wird. Vorzugsweise eignen sich dazu: Alle Fette des Thier- und Pflanzenreichs, alle ätherischen Oele, alle Harze des Pflanzen- und Mineralreichs, Kautschukkörper, Petroleum, Paraffin, Benzin, Fuselöl, Bienen- und Pflanzenwachs, Ozokerit etc.

Ein Apparat um Gase mit festen Körpern in innige Berührung zu bringen von James Hargreaves in Widnes (England) (D. P. No. 43 v. 10. Juli 1877) enthält in den Wänden, sowie in den Schaufelarmen und Schaufeln, welche lose an den sich drehenden Armen des Agitators hängen, Höhlungen, durch welche Wasser circulirt. Anstatt der Höhlungen, können auch Schlangenrohre zur Anwendung kommen. An dem unteren Theil des Apparates befindet sich der Sammelkasten oder das Reservoir zur Aufnahme der festen Substanz (Bleichpulver), in dessen Mitte der Agitator langsam rotirt. Der Sammelkasten hat doppelte Wände, in denen Wasser circulirt; derselbe ist mit Glasfenstern versehen. An dem Boden des Reservoirs ist eine archimedische Schraube angebracht, welche den Stoff nach oben aus dem Apparat befördert und dadurch gleichzeitig einen Verschluss bildet.

G. Th. Gerlach in Kalk (D. P. No. 229, v. 3. Juli 1877) giebt ein neues Verfahren an, um Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabrikation zu gewinnen. Er erhitzt diese Massen in eisernen oder thönernen Retorten unter gleichzeitiger Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Letzterer wird durch glühende Röhren geleitet. Die Destillation des Schwefels soll ausserordentlich rasch von statten gehen.

Um das Product der Flusstahlflamöfen in Bezug auf seine Güte dem in Tiegeln geschmolzenen Stahl gleich zu bringen, vermeidet J. Osann in Düsseldorf (D. P. No. 242, v. 15. Juli 1877) beim Herdschmelzen eine oxydierende Flamme anzuwenden, denn Oxydationsproducte des Eisens sind es, welche den Stahl verschlechtern. Er erreicht sein Ziel, indem er die Generatorgase ganz oder zum Theil durch Gase ersetzt, welche mittelst trockener Destillation aus jeder Art Kohle, Petroleum, Fetten u. s. w. erzeugt sind. Aus diesen Gasen werden Kohlensäure und Wasserdampf entweder durch Condensation und Reinigung oder durch Ueberleiten über glühendes Brennmaterial entfernt.

Ein Jacques Schneider u. Sigism. Menzel in Hasserode (D. P. No. 241 v. 4. Juli 1877) patentirter Abdampf- und Calcinir-Ofen dient vornehmlich zur Wiedergewinnung des Natriumhydrats aus der zur Bereitung von Holz-Cellulose verwendeten Natronlauge. Zwei übereinanderliegende Abdampfpfannen werden durch eine beliebige Anzahl von Vorwärmern mit einander verbunden. Die Lauge tritt aus dem Reservoir bezw. der oberen Abdampfpfanne beim Oeffnen eines Hahnes, durch Stutzen von unten in die untere Abdampfpfanne. Durch den Druck von unten wird die inzwischen eingedickte Lauge gehoben und nach einer vorderen Abtheilung gedrängt, in welcher dieselbe dann unter Umrühren vollständig ausbrennt und auf diese Weise calcinirte Soda liefert.

In dem R. Hasenclever in Aachen patentirten und hier und da schon beschriebenen Röstofen für schwefelhaltige Erze (D. P. No. 265 vom 4. Sep. 1877) müssen die zu röstenden Erze, bevor sie in die Muffel gelangen eine geneigte Ebene passiren, welche von unten mit dem abgehenden Feuer des Muffelofens geheizt wird. In einiger Entfernung von der geneigten Ebene befinden sich von 50 zu 50 Cm. Scheidewände, welche eine seitliche Oeffnung haben und bewirken, dass die schweflige Säure aus der Muffel auf einem langen Wege über das Erz streicht. Von der Ebene gelangt das Erz vermittelt einer Walze in die Muffel. Die Walze ist inwendig hohl, damit die Luft zur Abkühlung darin circuliren kann.

Behm, Müller & Co. in Hamburg (D. P. No. 271 v. 21. August 1877). Verfahren Säcke gegen die zerstörende Wirkung der künst-

lichen Düngemittel zu schützen. Das zu den Säcken verwendete Leinen wird durch eine Lösung von

15 pCt. Chlorbarium,
10 - Kreide,
5 - Leim,
5 - Glycerin,
65 - Wasser

gezogen, demnächst wird durch Walzen die überschüssige Flüssigkeit ausgepresst und das Leinen zwecks der Verarbeitung zu Säcken getrocknet.

Charles Ross in Teufelsbrücke bei Altona (D. P. No. 252 v. 7. August 1877) wendet folgenden Apparat zum Pasteurisiren an. Durch eine Thür werden die Flaschen in schmiedeisernen Körben eingesetzt. Die Körbe ruhen auf zwei im Kessel befestigten Schienen. Nachdem der Apparat gefüllt, geschlossen und mit Wasser bis zur halben Dornhöhe gefüllt ist, wird das Wasser mittelst durchgeleiteten Dampfes auf die zum Pasteurisiren des betreffenden Stoffes erforderliche Temperatur erhitzt, wodurch gleichzeitig die Spannung im Kessel auf die entsprechende Höhe gebracht wird. Ein Sicherheitsventil und ein Manometer dienen zur Controle, während durch ein Thermometer die Temperatur angezeigt wird. Die Flüssigkeiten in den Flaschen oder Gefäßen werden auf diese Weise auf den zum Pasteurisiren erforderlichen Wärmegrad erhitzt, während der äussere Gegendruck des Kesselwassers das Zerspringen der Flaschen verhütet.

Ernst Solvay in Brüssel (Engl. P. No. 77, dat. 8. Jan. 1877) entwickelt Chlor direct aus Chlorcalcium und Chlormagnesium mit Hilfe von Kieselsäure, Thonerde oder kieselaurer Thonerde, also Thon. Die Stoffe werden gemischt, getrocknet und bei intensiver Hitze einem Strom trockner Luft ausgesetzt. Es entstehen dabei Silicate und Aluminate von Kalk und Magnesia.

In ähnlicher Weise entwickelt S. Salzsäure (Engl. P. No. 91, dat. 9. Jan. 1877) durch Einwirkung von Thonerde oder Thon auf Chlorcalcium, sowie von Kieselerde, Thonerde oder Thon auf Chlormagnesium unter Mitwirkung eines Stromes Wasserdampf bei hoher Temperatur. Die Verbrennungsproducte eines Ofens können direct auf oder durch die Mischung geleitet werden, vorausgesetzt, dass genügend Wasserdampf zugegen ist.

Die Verwerthung der bei den oben erwähnten Verfahren erhaltenen Calcium- und Magnesium-Silicate und -Aluminate (Engl. P. No. 171, dat. 12. Jan. 1877) geschieht folgendermaassen:

1) Darstellung von Chlorkalk und von gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die angefeuchteten Stoffe werden mit Chlor behandelt, wodurch sie in Hypochlorite verwandelt werden, während Kieselsäure

und Thonerde in Freiheit gesetzt werden. Durch Auslaugen oder Waschen kann man von diesen den Chlorkalk trennen.

2) Darstellung von Chlor aus Salzsäure. Die Silicate und Aluminate werden der Einwirkung flüssiger oder gasförmiger Salzsäure ausgesetzt. Die entstandene Mischung von Chlorcalcium, bezw. Chlormagnesium mit Kieselsäure und Thonerde wird getrocknet und durch Einwirkung von heisser Luft wird nach Pat. Specif. No. 77 Chlor daraus entwickelt.

3) Bereitung gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die Silicate und Aluminate werden wie vorhin mit Salzsäure behandelt. Die löslichen Chloride werden ausgelaugt, getrocknet und wiederum mit Thon u. s. w. gemischt.

4) Anwendung der Silicate und Aluminate zur Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren. Die genannten Körper werden zu der in diesem Verfahren erhaltenen Salmiaklösung gebracht und es wird damit verfahren, wie mit dem Gemisch mit Chlorcalcium. Man erhält Ammoniak, Chlorcalcium und -Magnesium, sowie Thonerde und Kieselsäure. Dadurch wird die Sodafabrikation in Verbindung gebracht mit der Fabrikation von Chlor oder von unterchloriger Säure, wobei derselbe Kalk wiederholt gebraucht werden und die gefällte Thonerde und Kieselsäure entweder nach 3) abgeschieden werden oder bei dem Chlorcalcium bleiben [2]) kann.

R. W. Wallace und C. Fried. Claus in London (Engl. P. No. 272, dat. 20. Jan. 1877) reinigen das Leucht-Gas in vierseitigen eisernen Thürmen, welche mit Winkeleisen oder irdenen Stäben in der Art angefüllt sind, dass zwei auf einander folgende Schichten sich unter rechtem Winkel kreuzen. In diesen Thürmen begegnen sich Gas und Reinigungsflüssigkeit.

Die Kohlensäure wird aus dem Gas mittelst flüchtigen oder gasförmigen Ammoniaks entfernt; das gasförmige geht mit dem Leuchtgas durch mehrere Thürme und wird in einem der letzten von entgegenfließendem Wasser zurückgehalten. Die Flüssigkeit, welche das kohlen-saure Ammoniak enthält, wird zur Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren verwendet. Die dabei resultirende Chlorammonium und Chlornatrium enthaltende Flüssigkeit wird zur Absorption von neuen Mengen kohlen-sauren Ammoniak in den Thürmen benutzt und geht wieder zur Sodadarstellung zurück oder dient, sobald sie sehr reich an Chlorammonium geworden ist, zur Entwicklung des zur Reinigung des Leucht-gases verwendeten Ammoniaks.

Einen Theil der Salmiaklösung zersetzen die Erfinder nicht mit Kalk, sondern mit Schwefelbarium; das sich verflüchtigende Schwefelammonium wird aufgefangen und mit schwefliger Säure behandelt, das entstehende Ammoniumhyposulfit soll durch Schwefelsäure zer-

setzt und die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Aus dem Schwefelbarium, welches zugleich Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff fortnimmt, wird unter Mitwirkung von Schwefelammonium Bariumsulfocyanat gebildet. Letzteres wird zur Darstellung von Ferrocyan-Barium oder -Kalium gebraucht.

Luc. Navarro und Ign. Fuentes in Salamanca (Engl. P. No. 288 [prov. prot.] dat. 23. Jan. 1877) machen Papier durch Behandlung mit einer Lösung von Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat und Borax in verschiedenen Verhältnissen unverbrennlich.

Stephen Williams in London (Engl. P. No. 297, dat. 24. Jan. 1877) fällt Chlorzinklösung mit Schwefelcalcium. Dazu fügt er Chlorbarium und darauf Natriumsulfat. Den Niederschlägen, die kein Calciumsulfat enthalten sollen, setzt er Magnesia oder Magnesiumcarbonat hinzu, wäscht, trocknet und brennt die Masse und erhält so eine weisse Deckfarbe.

J. Raymond in Grenville, Ver. St. (Engl. P. No. 725, dat. 22. Febr. 1877) will unter Zuhilfenahme von Flussmitteln Glimmer (mica) mit Metallen oder Metalllegirungen zusammenschmelzen und dadurch „Legirungen“ darstellen.

Peter Spence und Francis Mudie Spence in Manchester (Engl. P. No. 102, dat. 9. Jan. 1877) sind Verbesserungen in der Fabrication von Alaun und gewissen Eisen-Thonerde-Verbindungen patentirt. Die Verbesserungen bestehen in einem systematischen Auslaugen von Thonschiefer oder Bauxit mit Säure.

Dr. Meusel in Breslau (Engl. P. [prov. prot.] No. 169, dat. 12. Jan. 1876) stellt Farbstoffe aus Kohle dar. Steinkohlenpulver wird mit Salpetersäure oder mit Kalium- oder Natriumnitrat und Schwefelsäure oder mit anderen Oxydationsmitteln behandelt. Nach dieser Behandlung löst sich ein Theil der Kohle in kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien zu einer tiefbraunen Lösung. Es bleibt ein schwarzer Rückstand, der als Deckfarbe zu gebrauchen ist. Die braune alkalische Lösung kann direct gebraucht werden, oder es können schwarze oder schwarzbraune Metallsalze daraus gefällt werden, oder es kann endlich der durch Säuren entstehende braune Niederschlag als Farbe verwendet werden.

Will. Hill in Eastburne (Engl. P. [prov. prot.] No. 225, dat. 17. Jan. 1877) mischt 1 Th. Cement, 2 Th. Kalk und 2 bis 4 Th. Grand oder Sand, welcher Mischung noch ein mineralischer Farbstoff zugesetzt wird, zur Herstellung von künstlichen Steinen.

J. Houzeau, E. Devedeix, J. Holden in Reims (Engl. P. No. 263, dat. 20. Januar 1877) stellen zur Reinigung von Abfallwässern verschiedene Flüssigkeiten her durch Auslaugen von: 1) Kohlenaschen aller Art; 2) Schwefelhaltiger Asche von Holz, Pyriten etc.; 3)

Asche und Rückständen aus der Soda-, Schwefelsäure- etc. Fabrication; 4) Allen Arten gewerblicher Abfälle; 5) Mutterlaugen von der Krystallisation von Alaun und dergl. Diese Flüssigkeiten werden nebst Kalkmilch dem zu reinigenden Wasser zugesetzt. Der entstehende Niederschlag reisst alle organische Materie mit nieder.

John Hollway in London (Engl. P. No. 265, dat. 20. Jan. 1877) beschreibt die Darstellung von Chromeisen und einer Legirung von Chrom, Mangan und Eisen. Chromeisenstein und Eisenerze werden mit Kohlenklein, Bitumen und dergl. gemischt und verkocht. Dadurch lagert sich Kohle dicht an die Erztheilchen. Wenn diese „metallischen Koks“ für sich allein oder mit Eisenerzen im Hohofen geschmolzen werden, liefern sie Chromeisen, bei Gegenwart von Manganerzen Ferro-Chromo-Mangan.

W. Cormack, London (Engl. P. No. 426 [prov. prot.] dat. 1. Februar 1877) sucht die sauren Flüssigkeiten (Salzsäure, Schwefelsäure) nutzbar zu machen, mit denen Eisen und Stahl behandelt werden, bevor sie mit einem anderen Metall überzogen werden, indem er Salmiak, Glaubersalz, Eisensulfat, Berliner Blau etc. in mehr oder weniger eigenthümlicher Weise daraus darstellt.

F. Froescheis, Nürnberg (Engl. P. No. 379, dat. 29. Jan. 1877) fabricirt Bleistifte aus folgender Masse. Ein Gewichtstheil Silbernitrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst; dazu werden 8 bis 10 Th. Thon und 1 Th. Graphit oder ein anderer Farbstoff gemischt.

Walter Weldon, Merton (Engl. P. No. 444, dat. 2. Febr. 1877) stellt Schwefelnatrium etc. her, indem er Natrium- oder Kaliumsulfat mit Koks oder Kohle in solcher Menge erhitzt, dass gerade  $\text{CO}_2$  entstehen kann (für das Natriumsalz 16.9 pCt. seines Gewichtes, für das Kaliumsalk 13.6 pCt.). Die entwickelte reine Kohlensäure dient nachher zur Zersetzung des Natriumsulfids. Soll dies nicht geschehen, so wird das Sulfat, gemischt mit Koks oder Kohle in Muffeln und Retorten erhitzt, die mit aus Kokspulver und Gastheer hergestellten Ziegeln ausgefüllt sind. Oder es wird das Sulfat zunächst in einem Siemens'schen Regeneratorofen geschmolzen; sodann lässt man es auf erhitztes Koks- oder Kohlepulver fließen in einen Ofen (Retorte), der abgesehen von einer Oeffnung für den Abzug der Kohlensäure ganz geschlossen ist. Die Kohlensäure wird mittelst einer Luftpumpe oder dgl. abgesogen.

Ein zweites Patent Weldon's (Engl. P. No. 445, dat. 2. Febr. 1877) bezieht sich auf die vorhin erwähnte Ausfüllung der Oefen. Da das Natriumsulfid alles bisher bekannte Ofenmaterial zerstört, so die Oefen mit Ziegeln ausgekleidet, welche bereitet werden durch Mischung von gepulverten Koks, Graphit oder Holzkohle mit einer geringen Menge Gastheer, Formung zu Ziegeln und Erhitzen in eisernen Formen bis die zerstörende Destillation des Theers vollendet ist. In

mit diesem Material bekleideten Oefen werden die Alkalisulfide in einem Zustande der Reinheit erhalten, wie dieser bisher nicht gekannt war.

In dem in No. 19 der Berichte, Jahrgang 1877, S. 2244 mitgetheilten Bericht über das englische Patent des Hrn. Kallab — Bleichen animalischer Gespinnstfasern, No. 3896 v. 9. Oct. 1876 — ist ein Fehler enthalten. Nach einer Mittheilung des Patentinhabers ist Folgendes die richtige Fassung.

„Das zu bleichende Material wird, nach vorhergegangenen Reinigen von Schweiss, Fett, Gummi u. dgl. durch ein Bad, welches eine kleine Menge fein gemahlten Indigo ( $\frac{1}{2}$  — 1 g. pro 100 Liter Wasser) in Suspension enthält, genommen. Hierauf lässt man die Gespinnstfasern in einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von Natriumhydrosulfit<sup>1)</sup> 24—48 Stunden lang liegen. Auf je 1 Liter der 1—4<sup>o</sup> B. starken Lösung nimmt man 5—20 Cc. Essigsäure von 50 pCt. Lüften, dann Waschen, erst in schwacher Sodalösung, hierauf in reinem Wasser und schliesslich Trocknen bei 30—35<sup>o</sup> C. vollenden den Process. — Das anfangs nur mechanisch auf der Faser abgelagerte Indigoblau wird im Bleichbade zu Indigoweiss reducirt und zugleich fixirt; daher hiedurch eine möglichst widerstandsfähige Bläuung der entfärbten Faser erzielt wird.“

<sup>1)</sup> Hydromonothionigsäures Natrium:  $\text{SO}_2 \text{Na H}$ , (Gorup-Besanez) nach dem Vorschlage von R. v. Wagner als „unterschwefligsaures Natron“ zu bezeichnen.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1878.

