

## Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

J. Berger Spence und Alex. Watt in London. Darstellung von Aetznatron und Chlor durch Zersetzung von Salzlösungen. (Engl. P. 1630 vom 4. April 1882.) Die Erfinder kommen auf das oft versuchte Verfahren zurück, Kochsalz mit Hilfe von Elektrizität zu zersetzen. Die Kosten für Erzeugung der Elektrizität sollen dadurch herabgemindert werden, dass das bei dem Verfahren entwickelte Wasserstoffgas als Motor zum Treiben von Gasmaschinen nutzbar gemacht wird. Die 50° warme, concentrirte Kochsalzlösung befindet sich in einem Behälter, der durch Gipswände in poröse Zellen getheilt ist. Als Elektroden dient Gaskoks. Während in einer Abtheilung, welche eine negative Elektrode enthält, unter Entwicklung von Wasserstoff Aetznatronlösung sich bildet, wird an der positiven Elektrode Chlor frei, das zur Chlorkalkbereitung verwendet wird. Das Wasserstoffgas wird in einen Gasbehälter gesammelt und dient dann zum Treiben einer Gasmaschine, welche ihrerseits die elektrodynamische Maschine in Bewegung setzt, oder es kann verbrannt zum Eindampfen der Salzlösungen dienen.

Ludwig Mond in Northwich. Neuerungen in der Darstellung von Cyanverbindungen und des Ammoniaks. (D. P. 21175 vom 31. Januar 1882.) Baryumcarbonat und Kohle werden in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und das entstandene Cyanbaryum wird durch Erhitzen im Wasserdampfstrom in Ammoniak und Baryumcarbonat zersetzt.

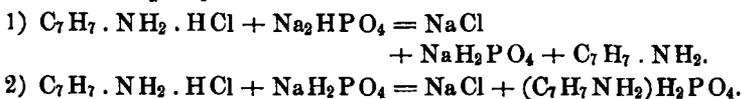
Witherit wird mit Coks oder Holzkohle und Pech zu Briquettes geformt, die zweckmässig vorerst in einer reducirenden Flamme erhitzt werden, bis das Pech vercokt ist und das Baryumcarbonat seine Kohlensäure verloren hat. Dann wird die Masse in einem Ringofen gebrannt. Die mit Briquettesbruchstücken gefüllte Kammer wird mittelst eines etwa 1400° heissen Gasstromes, welcher möglichst reich an Stickstoff, möglichst arm an Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf ist, erhitzt. Als Gase eignen sich besonders die aus den Kohlensäureabsorptionsapparaten der Ammoniak-Sodafabrikation entweichenden. Nachdem dieselben in den vorhergehenden Ringofenkammern die cyanidhaltigen Briquettes abgekühlt und sich selbst dabei vorgewärmt haben, werden sie in einem Siemens'schen Regenerator auf die erforderliche Temperatur gebracht und gelangen dann in die zu erhitzende Kammer. Nachdem genügend Cyanid gebildet ist,

wird der heisse Gasstrom unterbrochen und kaltes Gas von derselben Zusammensetzung eingeleitet, bis die Temperatur auf  $500^{\circ}$  gesunken ist. Dann wird Dampf eingeleitet und das entstehende Ammoniak wird mittelst eines Aspirators abgesaugt. Wenn man die Cyanverbindungen selbst gewinnen will, so muss die Abkühlung bis auf unter  $300^{\circ}$  fortgesetzt werden. Die dazu angewendeten Vorrichtungen können ohne Zuhilfenahme der Zeichnung nicht gut beschrieben werden.

Ludwig Mond in Northwich. Darstellung der Superoxyde von alkalischen Erden und von Wasserstoff. (Engl. P. 1683 vom 6. April 1883.) Wasserstoffsuperoxyd soll für Bleichzwecke namentlich durch Calciumsuperoxyd ersetzt werden. Zur Gewinnung aller der Peroxyde wird immer zuerst Baryumsuperoxyd dargestellt. Blöcke aus Baryumcarbonat, Pech, Kohle, zweckmässig unter Zusatz von Magnesia, um sie weniger schmelzbar zu machen, werden in dem oberen Theil eines Cupolofens auf etwa  $1200^{\circ}$  erhitzt, und in den untern Theil des Ofens wird Luft von  $400$  bis  $500^{\circ}$  eingeführt. Indem der in der heissesten Ofenzone entstandene Aetzbaryt nach unten sinkt, kühlt er sich bis auf  $550^{\circ}$  ab und beginnt dann Sauerstoff zu absorbiren, was bis zu einer Temperatur von  $450^{\circ}$  dauert. Das Superoxyd wird unten abgezogen. Anstatt eines Cupolofens kann auch ein Ringofen angewendet werden. Die abgezogene Masse, welche auch noch Baryumcarbonat und Aetzbaryt enthält, wird zur Entfernung des letzteren zunächst mit Wasser ausgelaugt und dann mit Kohlensäure und Wasser behandelt. Die Masse wird vorher mit wenig Wasser angerieben; die Kohlensäureeinwirkung findet in einem Gefässe statt, welches gut abgekühlt werden kann. Hierbei dürfen keine oxydirbare und reducirbare Stoffe, wie Eisenoxyd, zugegen sein. Man wendet deshalb den gefällten kohlen sauren Baryt wiederholt an. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dient zur Bereitung der andern Peroxyde, indem dieselbe z. B. mit Kalkmilch oder Kalkwasser zusammengebracht wird. Das sehr unlösliche Calciumsuperoxydhydrat wird abfiltrirt und kommt in feuchtem Zustande in den Handel; es soll dem Chlorkalk Concurrenz machen.

Leo Levy in Mannheim. Verfahren zur Trennung von Paratoluidin und Orthotoluidin, sowie des Anilins und Paratoluidins vom Orthotoluidin. (D. P. 22139 vom 26. Juli 1882.) Während beim direkten Sättigen der genannten Basen mit Phosphorsäure oder Arsensäure Salze von ungefähr denselben Löslichkeitsverhältnissen sich ergeben, treten bedeutende Unterschiede auf, wenn diese Salze durch doppelte Zersetzung dargestellt werden. Salzsäures Anilin und salzsaures Paratoluidin zersetzen sich mit dem secundären Natriumphosphat so, dass die secundären Phosphate der Basen entstehen, also  $(C_6H_5NH_2)_2HPO_4$ . Salzsaures Orthotoluidin liefert

dagegen unter gleichen Umständen zu 80 pCt. freies Orthotoluidin, zu 20 pCt. saures phosphorsaures Orthotoluidin:



Man versetzt also das Gemisch der salzsauren Salze der Basen mit einer Lösung von Natriumphosphat, bringt den entstehenden Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung und hebt die obenauf schwimmende Oelschicht von Orthotoluidin ab. Beim Erkalten krystallisiren die Phosphate des Anilins und Paratoluidins vollständig aus, während das Orthotoluidinsalz gelöst bleibt. Phosphorsaures Natrium gewinnt man bei der Abscheidung der freien Basen immer wieder. Ebenso verhält sich arsensaures Natrium. Man kann auf diese Weise reines Para- und Orthotoluidin aus gewöhnlichem Toluidin, ferner Orthotoluidin, Safraninöl und »Anilin für Roth« aus den Echappé's gewinnen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung bordeauxrother Tetrazofarbstoffe. Zusatz zu No. 16482 vom 14. November 1879. (D. P. 22010 vom 2. September 1882.) Als Vervollständigung der im Hauptpatent angeführten Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Diazoazobenzol oder dessen Homologen etc. wird die folgende Methode zur Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den Disulfosäuren des Betanaphtols angeführt.

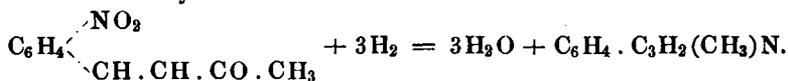
50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg 33 pCt. HCl enthaltender Salzsäure mit 12 kg salpetrigsaurem Natron in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 60 kg betanaphtoldisulfosaurem Natron [sei es nun R-Salz, G-Salz oder ein Gemisch beider (vergl. D. P. No. 3229; diese Berichte XII, S. 144)] in 200 kg Wasser und 14 kg 24 pCt.  $\text{NH}_3$  enthaltendem Ammoniak langsam einfließen. Der gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt und in bekannter Weise gereinigt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des Betanaphtols. (D. P. 22083 vom 26. Mai 1882.) Um die Betanaphtoltrisulfosäure darzustellen, setzt man zu 4 bis 5 Theilen rauschender Schwefelsäure von 20 pCt.  $\text{SO}_3$ -Gehalt 1 Theil Naphtol, wobei die Temperatur der Mischung auf 140—160° steigt und so lange aufrecht erhalten wird, bis eine Probe mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert.<sup>1)</sup> Mit der

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte: Levinstein, S. 462 und Limpach, S. 726.

Trisulfosäure werden die verschiedensten Diazoverbindungen in gebräuchlicher Weise combinirt. Die Diazoverbindung der Alphanaphtylaminsulfosäure liefert einen schön rothen Farbstoff, die Diazoverbindung des Amidoazobenzols oder deren Sulfosäure blaurothe Farbstoffe. Der beim Vermischen der Componenten sich ausscheidende, voluminöse Niederschlag wird durch Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Methylchinolin aus Orthonitrobenzylidenaceton. (D. P. 22138 vom 25. Juli 1882.) Das Orthonitrobenzylidenaceton geht bei Behandlung mit Reduktionsmitteln in Methylchinolin über:



Das Methylchinolin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, Siedep. 240°. Es soll zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols). (D. P. 21903 vom 25. März 1882 ab.) Während die Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren röthlich gelb bis orange, die Homologen derselben orange bis gelbroth färben, liefern diese Farbstoffe, welche Polysulfosäuren (Tri- und Tetrasulfosäuren) des Phenylamidoazobenzols sind, sehr reine gelbe Töne. Die Homologen färben röthlich gelb bis orange. — Das Phenylamidoazobenzol



lässt sich leicht nach der von Witt (diese Berichte XII, 260) beschriebenen Methode darstellen; zur Darstellung der Monosulfosäuren wendet man anstatt des Diazobenzols die von den Monosulfosäuren des Anilins derivirenden Diazoverbindungen an. Die Polysulfosäuren werden aus dem Phenylamidoazobenzol durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin, oder durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten dargestellt; in gleicher Weise aus den Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren.

Wegen der leichteren Herstellungsweise der Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren ist die Anwendung derselben zur Darstellung der Polysulfosäuren der des Phenylamidoazobenzols vorzuziehen. — Die Farbstoffe werden als Kali- oder Natronsalze in trockenem Zustande in den Handel gebracht.

Adolf Keim in München. Neuerungen an dem Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Wandgemälde und flammensicherer Theaterdecorationen. (D. P. 21874 v. 16. Juni 1882; Zusatz zu D. P. 19210; vergl.). Die nach dem Hauptpatent

bereiteten Farben erhalten noch Zusätze von Flusspath, Zinkoxyd, Marmor, Glaspulver, Braunstein oder Bariumcarbonat. Diese Körper haben eine grosse Bindungsfähigkeit für kieselsaures Alkali, ohne starke Deckkraft zu zeigen. Ferner wird ein Verfahren zur Präparirung von Malerleinwand angegeben, welches darin besteht, dass dieselbe mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Aetzbaryt, Wasserglaslösung und Kieselfluorwasserstoffsäure getränkt und hierauf mit dem Malgrunde, bestehend aus Bariumcarbonat, Marmor und Kaliwasserglas, versehen wird. Diese Leinwand bleibt rollbar und ist flammensicher.

Qu. van Gelder in Delft. Herstellung eines Oelanstrichs unter Anwendung von frisch gefälltem kieselsauren Zink. (D. P. 21911 v. 19. Aug. 1882.) Eine Lösung von essigsauerm Zink wird mit Wasserglas gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mässig getrocknet. Dann wird derselbe mit in Leinöl angerührtem Zinkweiss innig gemischt.

Peter Reid in Passaic und John Eastwood in Belleville (V. S. A.). Verfahren zur Herstellung von Farben zum Bedrucken von Textilstoffen etc. (D. P. 22112 v. 18. April 1882.) Um die Farben besser zu fixiren, wird den betreffenden Farbstoffen eine Lösung von Pyroxylin und Campher in Alkohol, Holznaphta oder dergl. zugesetzt. Eine solche Farbe besitzt eine passende Consistenz und kann in gebräuchlicher Weise auf Walzen, Typen und dergl. zur Herstellung eines Druckes auf Textilstoffe, Leder, Papier u. s. w. Anwendung finden.

Oskar Liebreich in Berlin. Anwendung von kaltverseifbare Fette enthaltenden Früchten in stark zerkleinertem Zustande zur Seifenbereitung. (D. P. 21585 vom 12. April 1882.) Dieses Verfahren bezweckt eine Gewinnung von Seife aus Oelfrüchten, besonders der Palmfrucht, ohne vorheriges Pressen.

Die Palmfrucht wird in Stücken bei 120° geröstet und dann gemahlen, bis sie breiartig wird. Der Brei wird mit concentrirter Natron- oder Kalilauge versetzt und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Verseifung setzt man mehr Wasser hinzu und colirt die Lösung. Der Rückstand wird wiederholt ausgelaugt und dann abgepresst. Die Lösung wird abgedampft, wodurch man eine schwarze Rohseife erhält, oder sie wird in geeigneter Concentration ausgesalzen, wobei sich eine Kernseife abscheidet, die dann geschliffen wird.

Société E. Brochon & Co. in Mailand. Verfahren zur Glyceringewinnung aus Seifenwässern. (D. P. 21586 vom 13. Juni 1882.) Nach diesem complicirten Verfahren werden die

Seifenwässer mit Kochsalz versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, wobei sich fette Säuren abscheiden, die aus der Flüssigkeit durch ein Klärungsmittel niedergeschlagen werden. Als solches verwendet man Albumin oder dergl., das durch ein Metallsalz zum Gerinnen gebracht wird. Der Ueberschuss des Metallsalzes wird dadurch gefällt, dass man der heissen Flüssigkeit Kalkmilch hinzusetzt; einen geringen Ueberfluss von Kalk scheidet man wieder durch eine abgemessene Menge von doppeltkohlensaurem Natron ab und neutralisirt mit Salzsäure. Nun wird die Flüssigkeit eingedampft. Man benutzt ein System von Pfannen in der Art, dass die Lauge dieselben der Reihe nach durchfließt, während das auskrystallisirende Salz im entgegengesetzten Sinne von einer Pfanne in die andere gedrückt wird. Es ist dann in der ersten Pfanne eine zwar an Kochsalz gesättigte, doch in Bezug auf Glycerin sehr verdünnte Lauge vorhanden, so dass das hier herausgezogene Salz direct verwendet werden kann. — Die Lauge aus der letzten Pfanne wird auf Glycerin verarbeitet.

Richard Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines als Klärmittel dienenden Klärpapiers. (D. P. 21591 vom 22. Juli 1882.) Zur Klärung von Wein, Bier und Spirituosen wird ungeleimtes Papier, Papierstoff, Cellulose oder ähnliches Material benutzt, welches mit Klärmitteln wie Eiweiß, Hausenblase, Gelantine oder Tannin imprägnirt ist. Dabei kann ein bestimmtes Format des Papiers einem bestimmten Quantum zu klärender Flüssigkeit entsprechen. Vor dem Gebrauch wird die Masse aufgeweicht.

Josef Horadam in Düsseldorf. Conservirung von Leimgallerte und Herstellung von flüssigem Leim. (D. P. 22269 vom 13. September 1882.) Die Leimgallerte erhält einen Zusatz von 8 bis 10 pCt. Choralcium oder Chlormagnesium, wodurch die Fäulnis verhindert wird. Die Bindekraft des Leims soll dadurch nicht beeinträchtigt werden. Bei Zusatz von 30 pCt., auf das Trockengewicht des Leims bezogen, erhält man flüssigen Leim von grosser Haltbarkeit.

C. Scheibler in Berlin. Verfahren zur Abscheidung des Zuckers aus Melassen und Syrupen durch Erzeugung von Strontianzucker bei niedrigen Temperaturen. (D. P. 22000 vom 29. April 1882.) Eine heiss bereitete Lösung von Monostrontiumsaccharat bleibt nach dem Erkalten längere Zeit übersättigt. Während sie der Ruhe überlassen oder durch Zusatz von etwas Strontianhydrat zur Krystallisation angeregt wird, krystallisirt Strontianhydrat aus; beim Umrühren, besonders aber bei gleichzeitiger Zufügung einer kleinen Menge Monostrontiumsaccharat zur Anregung der Krystallisation scheidet sich dieses in warzigen, aus einem feinkörnigen Pulver be-

stehenden Massen aus. — Man löst  $\frac{1}{2}$  k Strontianhydrat,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , in  $1\frac{1}{2}$  k kochendem Wasser, mischt unter Umrühren 1 k Melasse (annähernd entsprechend der nach der Theorie erforderlichen Menge Zucker) hinzu, lässt die fast klare Melasselösung erkalten, rührt sie anhaltend oder zeitweilig unter Zufügung einer kleinen Menge Monostrontiumsaccharat um, trennt das nach 12 bis 24 Stunden sich ausscheidende, mit der Mutterlauge einen dicken Brei bildende Monostrontiumsaccharat ( $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der theoretischen Ausbeute) von derselben durch bekannte Apparate und wäscht es mit Wasser oder einer kalt gesättigten Lösung von Strontianhydrat aus. — Um den noch in der Nichtzucker Mutterlauge gelöst gebliebenen Zucker zu gewinnen und so eine Ausbeute bis zu 96 bis 97 pCt. der theoretischen zu erhalten, wird derselbe aus ersterer nach Zusatz von Strontianhydrat in starkem Ueberschusse durch anhaltendes Kochen als Bistrontiumsaccharat ausgefällt. Der alsdann noch gelöste Strontian wird durch Ausfällung mit Kohlensäure wieder gewonnen. Die dann bleibende letzte Lauge wird nicht weiter auf Zucker verarbeitet. Aus dem noch mit Mutterlauge durchtränkten Bistrontiumsaccharat wird durch Auflösen in kalter Melasse und Zusatz einer heiss gesättigten Lösung von Strontianhydrat wieder eine Lösung von Monostrontiumsaccharat hergestellt, aus der dasselbe in der früher beschriebenen Weise gewonnen wird. Die Melasse soll, nach diesem Verfahren verarbeitet, fast vollkommen in Monostrontiumsaccharat einerseits und fast zuckerfreie Abfalllauge andererseits zerlegt werden. Die Abscheidung des Zuckers aus dem Monostrontiumsaccharat geschieht in bekannter Weise oder indem man zunächst erst noch einen Theil des Strontians als Strontianhydrat abscheidet, um ihn zu neuen Fällungen zu benutzen. Löst man nämlich das Saccharat in heissem, jedoch nicht kochendem Wasser und lässt die filtrirte Lösung langsam, ohne umzurühren, erkalten, so krystallisirt ein Theil des Strontians als Strontianhydrat wieder aus.

Dr. Arno Behr in Jersey City (New-Jersey, V. S. A.) Neuerungen an dem unter No. 17520 patentirten Verfahren zur Raffination und Krystallisation von Stärkezucker. (D. P. 21401 vom 18. April 1882.) Eine Lösung von Traubenzucker, welche nur etwa 13 pCt. Wasser enthält, wird auf einer Temperatur von ungefähr  $30^\circ$  erhalten, bis die dann erfolgende Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers vollendet ist. Dieselbe beansprucht um so mehr Zeit, je unreiner der Zucker ist und wird bedeutend beschleunigt durch Zumischung einer minimalen Menge krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers. Bei einer Lösung z. B., welche in 100 Theilen Trockensubstanz 92 Theile reinen Traubenzucker enthält, genügen  $\frac{1}{500\,000}$  bis  $\frac{1}{300\,000}$  eines gröbereren Pulvers der Krystalle.

Die Krystallisation dauert dann etwa eine Woche und liefert Krystalle von der für die Centrifuge nothwendigen Grösse. Ein stärkerer Zusatz von Krystallen oder fortgesetztes Rühren bewirken eine feinere Krystallisation. Die Gegenwart von krystallisirtem Traubenzuckerhydrat beeinträchtigt die erfolgreiche Ausführung des Verfahrens. Die krystallisirten Zuckermassen werden durch ein Brechwerk oder eine Schneidemaschine zu einer halbflüssigen Masse zerkleinert, und da der den Krystallen anhaftende Syrup sonst leicht trübe und steif wird, unmittelbar darauf wie Rohrzuckerfüllmasse centrifugirt und, wenn nöthig, ausgedeckt. Das Verfahren findet sowohl auf fertigen käuflichen Traubenzucker als auch auf Lösungen, welche durch Umwandlung von Stärke erhalten wurden, Anwendung.

Hermann Aron in Berlin. Herstellung eines neuen Stoffes aus Metall und Cellulose für elektrotechnische Zwecke. (D. P. 21957 vom 22. Juni 1882.) Diese Anwendung der Cellulose in der Elektrotechnik basirt auf der Eigenschaft ihrer Derivate, als Schiessbaumwolle, Collodium u.s.w., mit den meisten Metalloxyden, z. B. Bleisuperoxyd einen Stoff zu bilden, welcher unter gewissen Umständen den elektrischen Strom leitet. Patentinhaber nennt so hergestellte Stoffe Metallodium. Ausser Metalloxyden kann man auch in wässerigen Flüssigkeiten unlösliche Salze, wie schwefelsaures Bleioxyd, kohlen-saures Bleioxyd u.s.w., benutzen. — Das Metallodium lässt sich sowohl durch chemische als auch durch galvanische Mittel reduciren. Dabei geht das Metalloxyd in Metall über und die Derivate der Cellulose verwandeln sich in Cellulose zurück. — Um die Leitungsfähigkeit und Festigkeit des Metallodiums zu erhöhen, kann man ihm Kohlenstoff mechanisch beimengen.

---