

die Dauer von Aschenbestimmungen sich erheblich verkürzen lässt, wenn man der zu verglühenden Substanz ein gewogenes Quantum Calciumplumbat zusetzt. Létzteres giebt einen Theil seines Sauerstoffs zur Verbrennung der organischen Substanz ab und wird durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft leicht regenerirt. Freund.

Ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes, von Georg Kassner (*Arch. d. Pharm.* 228, 1890, 182—186). Die maassanalytische Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes erfolgt in der Weise, dass die Lösung desselben zu Ferrocyankalium reducirt und letzteres dann mit Permanganat in das Ferrisalz zurückverwandelt wird. Verfasser schlägt nun vor, an Stelle der früher angewandten Reducionsmittel Wasserstoffsperoxyd zu gebrauchen, welches bei Gegenwart von Alkali in folgender Weise wirkt: $\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot (\text{KCN})_6 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{KCN})_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Der Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd wird durch Kochen beseitigt, die Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat titrirt. Freund.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 23. April 1890

Apparate. E. Passburg in Breslau. Vacuumtrockenapparat für trockene, breiige oder krümelige Körper. (D. P. 49905 vom 13. April 1888, Kl. 82.) Der Apparat besteht aus zwei mit einander verbundenen Cylindern mit Heischnecke; im ersteren wird das Gas vortrocknet, im letzteren fertiggestellt. Beide Cylinder stehen mit einer Evacuirungsvorrichtung in Verbindung. Die Einrichtungen für Füllung und Entleerung des Fertigtrockencylinders sind so getroffen, dass in letzterem das Vacuum dabei erhalten bleibt.

M. Körner in Dresden. Rotirender Cylinder-Trockenapparat. (D. P. 51010 vom 15. März 1889, Kl. 82.) Für den Lauf des zu trocknenden Materials ist durch eine Anzahl concentrisch in einander oder parallel zu einander angeordneter rotirender Cylinder

mit vollen Wandungen und entgegengesetzten Bodenöffnungen ein schlangenartig gewundener Weg geschaffen. Das Heizmittel ist heisse Luft, die entweder mit dem Lauf des Trockengutes oder diesem entgegen durch den Apparat geführt und durch Ventilator, Exhaustor oder Kamin durchgepresst oder abgezogen wird.

Th. Shaw in Philadelphia, V. St. A. Neuerung an Apparaten zum Prüfen von Grubengas. (D. P. 50349 vom 11. December 1888, Kl. 42.) Mittelst dieses Apparates werden die brennbaren Gase oder Mischungen von Luft und Gasen mit irgend einem geeigneten brennbaren Normalgas derart vermischt, dass die Mischung bis zu einem Punkte der Entzündbarkeit gebracht wird, welcher so genau zu bestimmen ist, dass derselbe auf Tausendstel genau angegeben und das Vorhandensein geringer Procente gefährlicher Gase schnell festgestellt werden kann. Die Gasmischung wird in einen einseitig geschlossenen Cylinder geleitet, an dessen Mündung eine Anzahl kleiner Gasbrenner brennt; enthält die Mischung Stickstoffschwaden (Stickluft), so verlöschen die Brenner ganz oder theilweise. Enthält dieselbe Feuerschwaden (schlagende Wetter), so wird, falls letztere in gefahrbringender Menge vorhanden sind, in dem Cylinder eine Explosion erfolgen. Sind aber weniger als 3 pCt. vorhanden, so schwebt eine leuchtende Wolke über den Brennerflammen, woraus man sicher auf das Vorhandensein von Feuerschwaden schliessen kann. Der Alarmapparat ist bereits im D. P. 41836¹⁾ beschrieben.

N. G. K. Husberg in Arboga, Schweden. Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. (D. P. 50988 vom 31. März 1889, Kl. 42.) Diese Vorrichtung besteht aus einem einer Handspritze ähnlichen Glasgefäss, in welches die Milch, sowie die Chemikalien zur Abscheidung des Fettes in bestimmten Raumtheilen eingesaugt und durch Schütteln gemischt werden. Nachdem das Butterfett sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt hat, drückt man dasselbe mittelst des Kolbens in eine auf die Spritzenmündung aufgesetzte Messröhre und bestimmt in derselben die Höhe der Fettsäule mittelst einer Skala.

Wasser. O. Löwe in Erfurt. Verfahren zur Herstellung wohlschmeckenden Wassers durch Destillation. (D. P. 51320 vom 28. April 1889, Kl. 12.) Dem schlechtschmeckenden Wasser — Seewasser, Leitungswasser — wird etwas Oxalsäure oder Zucker beigegeben, worauf dasselbe destillirt wird. Das so erhaltene destillierte Wasser besitzt sodann nicht den gewöhnlichen faden Geschmack, sondern ist wohlschmeckend.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 198.

Galvanoplastik. G. Gräf in München. Neuerung in der Imprägnirung von porösen, nicht metallischen Körpern zum Zwecke des Galvanisirens. (D. P. 51113 vom 9. Mai 1889, Kl. 48.) Um poröse, nicht metallische Körper ohne vorherigen Lackanstrich zum Zwecke des Galvanisirens graphitiren zu können, werden dieselben mittelst einer durch Erhitzen flüssig gemachten Mischung von ca. 10—30 pCt. Reten und schwarzem Pech event. unter Zusatz von etwas Naphtalin, imprägnirt. Diese Imprägnierungsflüssigkeit soll durch ihre Leichtflüssigkeit bei verhältnissmässig niedriger Temperatur rasch in den Körper eindringen, rasch trocknen und erhärten und einen homogenen Ueberzug bilden, welcher sich beim Erkalten nicht zusammenzieht.

Fettindustrie. O. C. Hagemann in London. Verfahren zum Reinigen und Entwässern von Fetten und Oelen. (D. P. 50944 vom 26. März 1889, Kl. 23.) Zum Reinigen des Oeles dient eine hochconcentrirte Alkalicarbonatlösung in der Weise, dass mässig angefeuchtete Stücke Krystallsoda mit dem Oele bei 80° C. verrührt werden, wobei die Soda in ihrem Krystallwasser schmilzt. Beim späteren Stehen bilden sich in dem Gemisch drei scharf von einander gesonderte Schichten, von denen die obere aus Oel, die mittlere aus Seife und die untere aus Lauge besteht; eine Emulsionsschicht dagegen, wie sie bei Anwendung verdünnter Alkalicarbonatlösungen auftritt, bildet sich nicht, in Folge dessen geringere Verluste an Oel entstehen. Um das nach der Reinigung gewaschene Oel geruchfrei zu machen, wird es mit einem circulirenden Strome eines indifferenten Gases (Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff) behandelt, welcher durch Passiren eines mit Thierkohle gefüllten Behälters immer wieder gereinigt wird.

Organ. Verbindungen, verschiedene. A. Arche in Wien und E. Eisenmann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure. (D. P. 51321 vom 8. Mai 1889, Kl. 12.) Um beim Nitriren des Phenols die Anwesenheit freier Salpetersäure, welche oxydierend auf das Phenol einwirkt, zu vermeiden, wird das Phenol zunächst durch Behandlung mit Pyroschwefelsäure bei etwa 100—110° in Phenoltrisulfosäure übergeführt, welche beim Zusammenbringen mit Natronsalpeter bei etwa 100° glatt in Pikrinsäure und Natriumbisulfat umgesetzt wird.

E. de Lom de Berg in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure aus rohen Phenolen. (D. P. 51603 vom 9. Juni 1889, Kl. 12.) Das neue Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen:

1. Die Nitrirung des Phenols lässt sich viel leichter ausführen unter Anwendung des sulfurirten Productes als unter Anwendung des Productes an sich.

2. Die Sulfosäure des krystallisirbaren Phenols bildet sich viel leichter als die Sulfosäure des Cresols und der anderen im rohen Phenol enthaltenen Producte.

3. Indem man die Nitrirung ausführt, entweder mit einer zu diesem Zwecke unzureichenden Menge Säure, oder indem man die Temperatur regulirt, kann man die verunreinigenden Producte zunächst nitriren, während sich die Phenole erst später umwandeln; die NO_2 -Gruppe lagert sich mit Vorliebe an die nicht krystallisirbaren Phenole an.

Unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen geschieht die Darstellung der Pikrinsäure aus rohem Phenol nach zwei verschiedenen Methoden:

I. Das rohe Phenol wird zu einer dem Gehalt desselben an krystallisirbarem Phenol entsprechenden Menge Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch in öligem Zustande in Wasser gegossen, in welchem die Phenolsulfosäure sich löst, während die anderen Producte sich in Gestalt eines Oeles abscheiden und durch Decantation entfernt werden. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit einer zur Umwandlung der Sulfosäure in Trinitrophenole — Pikrinsäure etc. — nöthigen Menge Salpetersäure (oder salpetersaurem Salz und Schwefelsäure) behandelt. Während dieser Behandlung wird diejenige Partie Cresol, welche etwa durch die Decantation nicht entfernt worden sein sollte, fast gar nicht von der Salpetersäure angegriffen. Nachdem die Einwirkung beendigt ist, wird das Ganze bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, dann fügt man noch etwas concentrirter Schwefelsäure hinzu zur Bildung von Cresolsulfosäure, für den Fall, dass noch etwas Cresol zurückgeblieben sein sollte. Hierauf giesst man das Ganze in Wasser und trennt so die in Wasser wenig lösliche Pikrinsäure von der leicht löslichen Cresolsulfosäure, welche in Lösung verbleibt.

Die so erhaltene Pikrinsäure wird nochmals in Wasser gelöst und umkrystallisirt.

II. Man behandelt das rohe Phenol mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure, um die Sulfosäuren zu erhalten, welche in Wasser gelöst und zur Syrupconsistenz eingedampft werden, worauf sie nur mit einer der vorhandenen Cresolsulfosäure entsprechenden Menge Salpetersäure behandelt werden. In der nach dieser ersten Phase der Nitrirung wieder erkalteten Lösung hat sich eine aus Nitrocresol bestehende ölige Schicht gebildet. Man trennt dieselbe durch Decantation und kann daraus, indem man sie für sich nitrirt, weiterhin Trinitrocresol gewinnen. Hierauf werden die Phenolsulfosäuren mit

der berechneten Menge Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt, welche sich krystallinisch aus der Lösung ausscheidet.

Oder man behandelt das wie oben beschrieben erhaltene Gemisch der Sulfosäuren in Syrupconsistenz direct mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure, entfernt nach beendeter Reaction den aus einer Mischung von Trinitrocresol und Trinitrophenol bestehenden Kuchen aus der Lösung, und setzt ihn dann in mit 12 pCt. Schwefelsäure versetztem Wasser einer Temperatur von 90 bis 100° C. aus. Die Pikrinsäure bleibt dabei fest, selbst beim Erhitzen über die angegebene Temperatur hinaus. Das Trinitrocresol dagegen geht schon bei 75° in einen ölartigen Zustand über und kann so von der festen Pikrinsäure leicht getrennt werden.

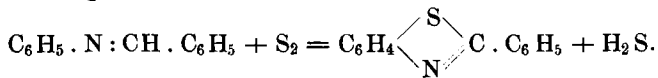
Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird die Löslichkeit der nitrirten Phenole in Wasser wesentlich vermindert, und ist es aus diesem Grunde rathsam, sich immer des schon gesättigten Wassers zu bedienen, um die weitere Löslichkeit der genannten Körper gleich Null zu machen.

R. Gartenmeister in Berlin. Verfahren zur Gewinnung reiner Gallusgerbsäure. (D. P. 51326 vom 23. Juni 1889, Kl. 12.) Werden die gerbsäurehaltigen Rohstoffe mit Essigäther ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Destillationsrückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine Emulsion, aus welcher die ungelösten Stoffe Fett, Chlorophyll, Harz u. s. w. sich nicht absetzen. Durch lebhaft mechanische Bewegung, Rühren mittelst geeigneter Rührvorrichtungen, Schütteln in rotirenden Trommeln, Einblasen comprimirt Luft oder durch Ausschleudern in Centrifugen können dieselben indessen leicht zum Zusammenballen gebracht und darauf durch Filtriren oder Decantiren abgeschieden werden. Die nur wenig gefärbte Lösung der Gerbsäure wird darauf zur Trockne gebracht. Beschleunigt wird die Entmischung der Emulsion durch Zugabe gepulverter unlöslicher Substanzen, welche selbst auf die Gerbsäure nicht einwirken, wie Bimsstein, Thon, Schwerspath, Kohle.

Eine andere Art der Abscheidung der in Wasser unlöslichen Substanzen aus der durch Essigäther aus den Rohmaterialien ausgezogenen Rohgerbsäure beruht darauf, dass in der wässerigen Lösung derselben gegen Gerbsäure indifferente Niederschläge erzeugt werden, welche die Verunreinigungen mit niederreißen. Besonders hierzu geeignet sind Niederschläge von solchen Schwefelmetallen, welche in schwachsaurer Lösung unlöslich sind. Am zweckmässigsten giebt man zu der Auflösung der Rohgerbsäure unter kräftigem Umrühren eine Lösung von Kupfer-, Blei- oder Zinkacetat oder -Chlorid, leitet Schwefelwasserstoff ein und erwärmt auf 80 bis 90°. Das Schwefel-

metall setzt sich dabei in Verbindung mit allen übrigen ungelösten Substanzen in dichten Flocken zu Boden, welche durch Decantiren oder Filtriren von der Lösung der Gerbsäure getrennt werden, worauf die Lösung zur Trockne gebracht wird.

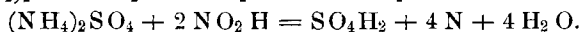
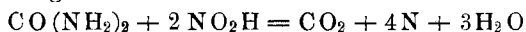
Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-*o*-amidothiophenol. (D. P. 51172 vom 18. August 1889, Kl. 22.) Das bisher nur nach ziemlich umständlichem Verfahren herzustellende Benzenyl-*o*-amidothiophenol (Beilstein, II. Aufl., Bd. II, S. 752) lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten: 150 Theile trockenes Benzylidenanilin (gewonnen aus molecularen Mengen von Benzaldehyd und Anilin) werden mit 52.5 Theilen Schwefel vorsichtig bis zum Beginn der Reaction über freiem Feuer erhitzt. Ist die Reaction beendet, so wird das Ganze der Destillation unterworfen, wobei Benzenyl-*o*-amidothiophenol als schnell erstarrendes Oel übergeht, während schwarze Schmierer zurückbleiben. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Wiederausfällen durch Wasser erhält man die Verbindung direct rein in Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Sprengstoffe. E. Liebert in Berlin. Neuerung bei dem Verfahren zur Herstellung von Nitroglycerin. (D. P. 51022 vom 29. März 1889, Kl. 78.) Um das Nitroglycerin weniger empfindlich gegen Stoss und Kälte zu machen und die Explosionskraft desselben zu erhöhen, setzt man dem Nitroglycerin Isoamylnitrat zu oder nitrit gleich ein Gemisch von Glycerin mit Isoamylnitrat oder Isoamylalkohol.

E. Liebert in Berlin. Neuerung bei dem Verfahren zur Darstellung von Nitroglycerin. (D. P. 51660 vom 29. März 1889, Kl. 78.) Bei der Nitrirung von Glycerin mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch beobachtet man oft eine plötzliche Zersetzung des gebildeten Nitroglycerins, welche durch secundär gebildete salpetrige Säure hervorgerufen werden soll. Noch grösser wie beim Glycerin ist die Gefahr der Zersetzung beim Behandeln einatomiger Alkohole mit Salpetersäure. Bei der Darstellung der Salpetersäure äther einatomiger Alkohole vermeidet man diese Gefahr durch Zusatz von Harnstoff oder Ammoniaksalzen zum Nitrirungsgemisch. Die Wirkung derselben beruht darauf, dass Harnstoff und Ammoniaksalze

mit der salpetrigen Säure sich im Entstehungsmoment nach folgenden Gleichungen umsetzen:



Auch die Darstellung des Nitroglycerins wird nun eine bedeutend sichrere wie bisher, wenn man dem Gemisch von Salpeterschwefelsäure ein oder mehrere Procente schwefelsaures oder salpetersaures Ammoniak zusetzt, indem sich das Glycerin genau wie die einatomigen Alkohole verhält. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen verläuft die Nitrirung bei 30—40^o gefahrlos und ist die Ausbeute an Nitroglycerin eine grössere.

Fr. A. Abel und J. Dewar in London. Verfahren zur Herstellung von Sprenggelatine in dünnen Drähten behufs Verwendung derselben als Patronenbesatz. (D. P. 51189 vom 16. Juni 1889, Kl. 78.) Auf gewöhnlichem Wege, nur mit einem grösseren Gehalt von löslicher Nitrocellulose und mit einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Aceton oder Essigäther hergestellte Sprenggelatine, so dass das Ganze eine gallertartige Consistenz erhält, oder gewöhnliche Sprenggelatine mit einem Zusatz von löslicher Nitrocellulose und Lösungsmitteln, welche genügen, um die oben erwähnte Consistenz zu erhalten, wird durch Löcher einer Platte gepresst und dadurch eine Anzahl von Drähten gebildet, die von verschiedener Dicke sein können, z. B. 3 mm, oder auch mehr oder weniger. — Diese Drähte, welche zuerst weich und biegsam sind, werden durch Verflüchtigung des Lösungsmittels zähe. Sie werden dann in Stücke zerschnitten, welche neben einander in Patronenhülsen eingesetzt werden und somit Drahtbündel von Explosivstoff bilden, welche bei der Verbrennung eine wenig brisante, aber sehr bedeutende Schleuderkraft entwickeln. Die Schnelligkeit der Verbrennung solcher Patronenladungen kann zwischen weiten Grenzen variiert werden, indem die Dicke der Gelatine-drähte entsprechend variiert wird, da ein Bündel von dünnen Drähten rascher brennt wie ein Bündel dickerer Drähte.

Gährungsgewerbe. Fr. A. Reichlen in Stuttgart. Einrichtung zur Herstellung und Behandlung von Schaumwein in Holzgefässen. (D. P. 50597 vom 23. Mai 1888, Kl. 6.) Die sonst in Flaschen bewirkte Herstellung von Schaumwein geschieht in einer Reihe von zum Theil mit doppeltem Mantel versehenen, in rationeller Weise mit einander verbundenen hölzernen Fässern und Entwicklungsgefässen, in welchen die Imprägnirung mit Kohlensäure, welche entweder von aussen zugeführt oder aus der weinigen Flüssigkeit nach Zusatz eines Fermentes selbst entwickelt wird, unter Druck bewirkt wird.

Th. Vogel in Saalfeld, Thüringen. Apparat zum Durchlüften und Mischen von Bier mit Hefe. (D. P. 50979 vom 11. September 1889, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem flachen drehbaren Hohlgefäß, welches in das mit Hefe versetzte Bier eingesetzt wird. Durch eine Düse wird von unten her Luft in das trommelartige Gefäß getrieben, welche Bier und Hefe mit in dasselbe hineinreißt und dieselben durch am Rande des Gefäßes angebrachte, gebogene Ausflussröhrchen her austreibt. Hierdurch erhält das ganze Gefäß nach Art eines Reactionsrades eine rotirende Bewegung, und Bier und Hefe werden untereinander gemischt und gleichzeitig gelüftet.

Zucker. C. Steffen in Wien. Apparat zum Decken von Zucker. (D. P. 50752 vom 22. September 1888. Zusatz zum Patent 46958¹⁾ vom 17. Juli 1888, Kl. 89.) Die oben und unten offenen Kästen, aus welchen sich der säulenförmige Deckapparat des Hauptpatents zusammensetzt, werden durch Kästen ersetzt, welche unten mit Siebböden, hauptsächlich aus Wellblech versehen sind. Oben an der Säule sind Vorrichtungen zum Nachdrücken von Luft nach dem Deckproceß angebracht.

E. W. Hopkins in London. Neuerung im Verfahren der Entzuckerung von Melasse mittelst Baryumhydroxyd. (D. P. 50831 vom 23. März 1889, Kl. 89.) Dem Baryumhydroxyd, welches man zum Fällen des Zuckers aus Melasse verwendet, setzt man soviel Baryumsulfhydrat hinzu, als zur Umwandlung der Kali- oder Natronsalze der Melasse in Schwefelalkalien hinreicht. Die vom Baryumsaccharat abfiltrirte Lösung oder Nichtzuckerlauge wird mit Kohlensäure saturirt, um die Schwefelalkalien von Baryumverbindungen zu reinigen. Die Schwefelalkalien gewinnt man durch fractionirte Krystallisation in festem Zustande.

Photographie. M. Andresen in Berlin. Verwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren und der Amidonaphtolsulfosäuren als Entwickler in der Photographie. (D. P. 50265 vom 10. Februar 1889, Kl. 57.) Zur Entwicklung photographischer Bilder in Schichten, welche Chlor-, Brom- oder Jodsilber allein oder gleichzeitig verschiedene Mengen von zwei oder drei der genannten Halogensilber enthalten, sollen die nachstehend angeführten Säuren Verwendung finden: a) Diamidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Reduction von Azofarbstoffen aus aromatischen Basen und α - oder β -Naphtylaminmono- oder Disulfosäuren erhalten werden; b) Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Reduction der Nitroverbindungen oder der mittelst α - und β -Naphtolmono- und Disulfosäuren hergestellten Azofarbstoffe darstellbar sind.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3, 427.

Papierfabrikation. F. Salomon in Berlin und H. Brüngger in Cunersdorf, Reg.-Bez. Liegnitz. Eiserne oder stählerne Sulfitkocher mit innerer Schutzkruste. (D. P. 50789 vom 7. November 1888, Kl. 55.) Der vorher geheizte Kocher aus Eisen- oder Stahlblech wird mit Sulfitlauge oder Gypslösung gefüllt. Beim Sieden der Flüssigkeit scheidet sich eine feste und dauerhafte Kruste gleichmässig auf der inneren Wandung des Kochers ab. Die Beheizung geschieht am besten mittelst Heizmantels und mittelst in denselben eingeführter heisser Gase.

A. Schlumberger in Paris. Herstellung weissen Sicherheitspapiers. (D. P. 51248 vom 30. November 1888, Kl. 54.) Nach Patent 32403 werden Sicherheitspapiere mit Hülfe von Ferrocyan- kalium und Eisen-, Blei-, Mangan-, Zinn- oder Zinksalzen hergestellt. Um nun ein völlig weisses Papier zu gewinnen, versetzt man die erwähnten Zusätze mit Harzseife und kann so die verschiedenen Metall- salze in der Papiermasse in Harzseifen überführen. Dieselben haften leicht auf der Faser, geben aber bei jeder sauren Reaction im Falle eines Fälschungsversuches unter theilweiser Umsetzung deutlich gefärbte Niederschläge auf dem Papier.