

deren Entbindung durch gelindes Erwärmen zu unterstützen ist, zerlegt sich an den feuchten Wänden der aufgesteckten Kugeln, sodass reichlichere Mengen von Chlor schon durch die Bildung einer Chromsäurelösung kenntlich werden. Man spült die Kugeln mit wenig Wasser aus, versetzt, wenn nöthig, die Lösung mit einem ganz schwachen Ueberschuss von Ammoniak, um freies Brom hinwegzunehmen, säuert schwach an und fügt etwas Bleiacetat hinzu. Ist der entstehende Niederschlag weiss, so versetzt man mit wenigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Ammoniumacetat und erwärmt gelinde, um das Bleisulfat zu lösen. Nach dem Abkühlen fällt das gelbe Chromat aus oder die Lösung zeigt die gelbe Färbung, je nachdem das Chlor in grösserer oder geringerer Menge vorhanden war. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 1. November 1890.

Apparate. J. Beaurepaire in Berlin. Magnesium-Beleuchtungsapparat. (D. P. 52892 vom 5. December 1890, Kl. 4.) Diese Magnesiumlampe besteht aus einer ringförmigen Spirituslampe, in deren Mitte zur Aufnahme des pulverförmigen Magnesiums ein kesselartiger Behälter angeordnet ist und welche mit einem Luftzuführungsrohr derart versehen ist, dass der Luftstrom central von oben nach unten auf den Boden des Behälters trifft und das Magnesium gleichmässig in die Flamme treibt.

Metalle. C. M. Ball in Boston, Mass. und Sch. Norton in Hokendanqua, Pa. (V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zur Trennung magnetischer Erze von ihren Gangarten. (D. P. 52411 vom 28. Mai 1889, Kl. 1.) Das gepochte Erzklein wird durch einen Schüttrumpf auf eine schiefe Gleitbahn geleitet, über welche hin ein Band ohne Ende in der Neigung der Gleitbahn geführt wird. Hinter dem Bande befinden sich an einer Stelle eine Reihe starker Hufeisenmagnete, in Folge dessen die magnetischen Erztheilchen an dieser Stelle von dem Bande angezogen werden. An dieser Stelle ist

die Gleitbahn unterbrochen; durch die hierdurch entstehende Oeffnung bläst ein starker Luftstrom gegen das Erzklein, welcher die Gangart fortbläst, während das magnetische Erzklein von dem Bande fortgeführt wird. Sobald das Band an den Magneten vorbei passirt ist, fallen die Erztheilchen in Folge Aufhörens der magnetischen Anziehungskraft ab und in einen besonderen Rumpf.

F. C. Glaser in Berlin. Trockene Aufbereitung von Zinkblende. (D. P. 52901 vom 23. Januar 1890, Kl. 1.) Zur mechanischen Trennung der im Grünstein vorkommenden Zinkblende von ihrem Nebengestein wird der Unterschied zwischen der Cohäsion der Blende und der Cohäsion des Grünsteins benutzt. Durch diesen Unterschied wird es ermöglicht, durch Quetschen des Roherzes die Blende zum grössten Theil in ein Mehl von einer weit geringeren Korngrösse zu zerkleinern als den Grünstein. Lediglich unter Benutzung eines Siebes von z. B. $\frac{1}{2}$ qmm Maschenweite kann man durch trockenes Absieben der Blende letztere so weit vom Nebengestein trennen, dass sie reich genug an Zink ist, um unmittelbar geröstet und in der Zinkhütte verarbeitet werden zu können.

G. Olberg in Grevenbroich. Kammerofen mit Gasfeuerung zum Brennen und Reduciren von Mineralien. (D. P. 52905 vom 10. Mai 1889, Kl. 40.) Bei diesem Ofen sind Canal-systeme so angeordnet, dass die vorgewärmte Luft unter Uebersprungung der im Hochbrand befindlichen Kammer an geeigneter Stelle in die im Vorbrand befindliche Kammer geleitet wird, um dort oder auf dem Wege dahin die aus der Hochbrandkammer kommenden Gase, soweit sie noch unverbrannt sind, noch zu verbrennen.

H. Y. Castner in London. Verfahren zur Reinigung von wasserfreien Aluminiumdoppelchloriden von Eisen. (D. P. 52770 vom 4. April 1889, Kl. 40.) Den geschmolzenen Doppelchloriden wird soviel Aluminium, Natrium oder Kalium in fein vertheiltem Zustande zugesetzt, als erforderlich ist, um das die Schmelze verunreinigende Eisen aus seiner Verbindung — Ferro- oder Ferrichlorid — in metallischem Zustande abzuscheiden.

M. Johnson, W. E. Field und J. S. Beemann in Saint-Kilda bei Melbourne, Colonie Victoria. Neuerung im Amalgamationsverfahren zur Gewinnung von Gold und Silber (D. P. 52904 vom 17. Februar 1889, Kl. 40.) Um das Krank- oder Mehligwerden des Quecksilbers während des Amalgamationsprocesses zu verhindern, wenden die Erfinder nicht reines Quecksilber, sondern ein Amalgam desselben, z. B. Zinkamalgam, an, welches in Berührung mit einer geeigneten verdünnten Säure Wasserstoff entwickelt. Der

nascirende Wasserstoff umgibt dann die losgetrennten, dem Einflusse der Luft sonst ausgesetzten Quecksilbertheilchen und verhindert auf diese Weise, dass sich dieselben mit einer grauen Haut überziehen. Auch kann der Wasserstoff durch seine reducirende Kraft bereits krank gewordenes Quecksilber wieder beleben.

Färben. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigs-hafen a/R. Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin. (D. P. 52958 vom 8. Juni 1889. Zusatz zum Patent 51559 ¹⁾ vom 30. April 1889, Kl. 8.) Zur Combination oder Kuppelung des 1-8-Dioxynaphtalins zu Azofarbstoffen, kann man statt der im Hauptpatente benutzten Naphtionsäure und β -Naphtylamin- α -sulfosäure auch 1-5- α -Naphtylaminsulfosäure von Erdmann ²⁾ oder β -Naphtylamin- γ -sulfosäure (D. P. 29084 ³⁾), β -Naphtylamin- β -sulfosäure (D. P. 22547 ⁴⁾), β -Naphtylamin- δ -sulfosäure (D. P. 39925 ⁵⁾ und D. P. 44248 ⁶⁾ oder das Gemisch der nicht getrennten schwerlöslichen β -Naphtylaminsulfosäuren nach Patent 20760 ⁷⁾ anwenden. Beim Färben von chromirter Wolle mit diesen Azofarbstoffen erhält man blaue bis schwarze Ausfärbungen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Drucken und Färben mit Mononitroso- β' - α' -Dioxynaphtalin. (D. P. 53203 vom 17. September 1889. Zusatz zum Patent 51478 ⁸⁾ vom 1. September 1889, Kl. 8.) Beim Verfahren des Hauptpatentes werden durch diesen Zusatz die dort verwendeten Nitroso-1-8-Dioxynaphtaline durch das im D. P. 53915 ⁹⁾ beschriebene Mononitroso- β' - α' -Dioxynaphtalin ersetzt. Beim Bedrucken von mit Eisen oder Chromsalzen vorgebeizter Baumwolle liefert dasselbe ein intensives, gegen Licht, Luft und Wäsche echtes Schwarz, bei Wolle tiefbraune Färbungen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. (D. P. 53799 vom 1. April 1890, Kl. 8.) Baumwolle, welche

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 673.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 315.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3, 9.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1517.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 3, 613.

⁶⁾ Diese Berichte XXI, 3, 816.

⁷⁾ Diese Berichte XVI, 448.

⁸⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 532.

⁹⁾ Vergl. umstehend unter Farbstoffen.

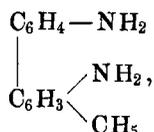
mit Farbstoffen aus den Tetrazofarbstoffen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und der Amidonaphtolsulfosäure vorgefärbt ist, wird mit schwach sauren Lösungen von Natriumnitrit behandelt, wodurch sich die Diazoverbindungen der Farbstoffe bilden und darauf mit essigsäuren Bädern von Phenolen, Amidophenolen bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren, wobei sich combinirte schwarze Azofarbstoffe bilden. Die Farbentöne sind je nach dem Componenten bläulich-, grünlich-, röthlich-, violett- oder reinschwarz. Die Patentschrift giebt eine grosse Reihe von Beispielen an.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxy-naphtalins. (D. P. 53915 vom 15. September 1889, Kl. 22.) Das aus der β -Naphtol- α -monosulfosäure des Patentes 18027¹⁾ durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali zu erhaltende Dioxynaphtalin lässt sich in eine Mononitrosoverbindung überführen, welche, mit Metallsalzen gedruckt oder gefärbt, echte Lacke bildet. Zur Darstellung dieser neuen Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise: 2.5 kg des β - α -Dioxynaphtalins werden in der Kälte in Natronlauge gelöst, mit 1.2 kg Natriumnitrit versetzt und die klare Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Mononitrosoverbindung als ein röthlicher Niederschlag ab; dieselbe ist in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter, in Alkalien mit rother Farbe löslich und fällt aus ersterer Lösung auf Zusatz von Wasser, aus letzterer auf Zusatz von Säure wieder aus. Mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, bildet sie intensive schwarze Lacke, die echt gegen Luft, Licht und Wäsche sind; mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle wird dagegen tief dunkelbraun gefärbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld und Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolyl. (D.P. 52839 vom 23. September 1888, Kl. 22.) *o*-Toluidin und Nitrobenzol werden beim Erhitzen mit pulverisirtem Aetznatron oder Aetzkali auf ca. 180—200° zu einem Gemenge von Methylazoxybenzol und Methylazobenzol condensirt, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in Methylhydrazobenzol übergeht. Das Methylhydrazobenzol (Benzolhydrazotoluol, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_4(CH_3)$), ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in fast farblosen, bei 101—102° schmelzenden Blättchen, welche leicht in Aether und Benzol, sehr schwer

¹⁾ Diese Berichte XV, 1352.

in Petroleumäther löslich sind. Mit Säuren behandelt geht das Methylhydrazobenzol in Diamidophenyltolyl (Methylbenzidin),



über. Diese Base scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze in Form eines zähen Syrups ab, welcher nach dem Trocknen und Erkalten eine amorphe glasige Masse bildet. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure geht die Base in ihre entsprechende Disazoverbindung über, aus welcher sich Farbstoffe herstellen lassen, deren Nüancen zwischen den Farbstoffen aus Benzidin und denjenigen aus Tolidin stehen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure. (D. P. 53436, vom 12. December 1888; zweiter Zusatz zum Patent 33088¹⁾ vom 20. Januar 1885, Kl. 22.) Die im D. P. 27954²⁾ beschriebenen Sulfosäuren des Benzidinsulfons, welche sich neben der Benzidindisulfosäure bei der Sulfirung des Benzidins mit rauchender Säure bei ca. 120° bilden, lassen sich nach dem D. P. 33088 geschützten Verfahren mit Hülfe des leicht darstellbaren Benzidinsulfons darstellen. — Gleich dem Benzidin führt auch das Tolidin, wie im D. P. 44784³⁾ gezeigt wurde, bei der gleichen Behandlung wie jenes zu einem Sulfon und entsprechenden Sulfosäuren desselben. — Auch das Diamidophenyltolyl des D. P. 52839⁴⁾ lässt sich mit Hülfe des im D. P. 33088 angegebenen Verfahrens in ein neues Sulfon und in neue Sulfonsulfosäuren überführen. Das Sulfon bildet sich beim Eintragen des Diamidophenyltolylsulfats in stark rauchende Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches bis auf 80—100°; durch Steigerung der Temperatur wird das gebildete Sulfon in Diamidophenyltolylsulfonmono- und Disulfosäure übergeführt.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man am besten in folgender Weise: 1 Theil Diamidophenyltolylsulfat wird in 4 Theile rauchende Säure von 40 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und etwa 2 Stunden auf 80° erhitzt. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen, das abgeschiedene Diamidophenyltolylsulfon abfiltrirt und zur

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3, 366.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3, 723.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3, 874.

⁴⁾ Siehe vorstehend.

Entfernung etwa gebildeter Sulfosäuren mit Alkali behandelt und filtrirt. Zur weiteren Reinigung und Trennung des Sulfons vom unveränderten Diamidophenyltolyl kocht man das Reactionsproduct mit Alkohol aus, löst das Sulfon in Salzsäure und fällt es mit Natronlauge wieder aus. Das so erhaltene Diamidophenyltolylsulfon bildet einen grüngelben amorphen Niederschlag, welcher sich in heisser verdünnter Salzsäure leicht löst, beim Erkalten jedoch das salzsaure Salz in braunen Nadeln abscheidet. Das Sulfat ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich. Durch Kochen mit Wasser werden die Salze unter Bildung der Base zersetzt. Die sich vom Diamidophenyltolylsulfon ableitende Disazoverbindung ist braunroth gefärbt und in Wasser schwer löslich. Dieses Sulfon lässt sich durch Eintragen in rauchende Säure und Erhitzen des Sulfirungsgemisches über 120° in eine Mono- und Disulfosäure überführen. Am besten verfährt man jedoch zu deren Darstellung, wenn die oben beschriebene Schmelze zur Gewinnung des Sulfons auf 120 — 170° erhitzt wird, bis sich eine Probe in alkalihaltigem Wasser auflöst. Die durch Ausgießen der Schmelze auf Eis abgetrennten Sulfosäuren lassen sich leicht durch die Eigenthümlichkeit der Monosulfosäure, in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich zu sein, trennen. Man löst die abfiltrirten Säuren in Alkali und versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction und lässt 24 Stunden stehen. Die Monosulfosäure scheidet sich fast vollständig ab. Aus dem Filtrat erhält man dann durch Zusatz einer mineralischen Säure die Disulfosäure des Diamidophenyltolylsulfons. Durch Wiederholung dieser Operation erzielt man eine vollständige Trennung der beiden Säuren. Die Monosulfosäure ist in kochendem Wasser schwer, die Disulfosäure dagegen leicht löslich und scheidet sich aus dem erkalteten Filtrat auf Zusatz von Säure wieder ab. — Beide Säuren lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe auf und bilden schwer lösliche, braun gefärbte Disazoverbindungen, welche ebenso wie die des Sulfons mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren brauchbare Farbstoffe liefern.

K. Oehler in Offenbach a/M. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen beizefärbenden Baumwollfarbstoffs aus Indulin. (D. P. 53357 vom 30. Juli 1889, Kl. 22.) Das Endproduct der gewöhnlichen Indulinschmelze, das in Wasser nahezu unlösliche, in Spiritus schwer lösliche sogenannte Spritindulin, welches entsteht, wenn man Amidoazobenzol oder Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin längere Zeit auf höhere Temperatur (bis zu 210°) erhitzt, und dessen Base die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ zugeschrieben wird ¹⁾, geht leicht und vollständig in einen wasserlöslichen Farbstoff über,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1102 und XXI, 2619.

wenn es mit *p*-Phenylendiamin auf 150 bis 200° erhitzt wird. Irgend ein anderer Zusatz, wie z. B. von Benzoësäure, wie es in D. P. 43088¹⁾ und 50819²⁾ angegeben, ist bei diesem Ausgangsmaterial nicht nöthig. — Beispiel: In 25 kg geschmolzenes *p*-Phenylendiamin werden 20 kg Spiritindulin eingerührt und die Masse während 4 Stunden auf 175° erhitzt; die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird in heissem Wasser und so viel Salzsäure, als zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, gelöst und der Farbstoff mit Salz abgeschieden. Er löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und färbt tannirte Baumwolle grünstichig blau; durch Behandlung der gefärbten Faser mit chromsauren Salzen wird die Färbung dunkler und widerstandsfähiger.

Thonwaaren. Aktiengesellschaft für Glasindustrie, vorm. Friedr. Siemens in Dresden. Ununterbrochen arbeitender Zwillingschachtofen mit Regenerativgasfeuerung und Friedrich Siemens'scher freier Flammenentfaltung zum Brennen von Kalk, Granit, Cement u. dergl. (D. P. 52207 vom 29. October 1889, Kl. 80.) Die beiden lothrecht neben einander liegenden Schächte münden oben in eine gemeinsame Brennkammer, in welcher die Verbrennung des Heizgases, welches zwischen beiden Schächten in einem in der Scheidewand derselben angebrachten Kanal in die Höhe steigt, stattfindet. In diese Brennkammer münden auch die Aufgabethüren für das frische Brenngut. Das gare Brenngut wird am Boden der Schächte durch seitlich angebrachte Thüren abgezogen. In dem einen Ofenschacht wird durch die nach abwärts gerichteten Verbrennungsgase der Gasbrand, in dem andern die Vorwärmung der nach aufwärts strömenden Brennluft durch das nach abwärts sich bewegende heisse und gare Brenngut abwechselnd bewirkt.

G. J. Randall in Marbrier, Surrey und Fr. Carter in Merton, Surrey. Verfahren zum Härten und Conserviren von weichen bezw. mürben Kalksteinen. (D. P. 52471 vom 12. Februar 1889, Kl. 80.) Um auf mürben Kalksteinen eine harte Oberfläche zu erzeugen, werden dieselben in ein aus Kalkmilch, Zucker und Essigsäure bereitetes Bad eingelegt oder mit demselben bestrichen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 325.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 310.