

säuert man diese Lösung mit Weinsäure an, fügt Ammoniak hinzu und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumsalz; dies Verfahren ist genauer als die Wiederausfällung des Molybdates durch Salpetersäure, welche Carnot (*diese Berichte* 26, Ref. 102/3) empfiehlt.

Gabriel.

---

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. April 1893.

**Metalle.** F. v. Poschinger in Buchenau (Zwiesel, Bayern). Elektrischer Ofen. (D. P. 67083 vom 20. April 1892, Kl. 40.) Der elektrische Strom durchfließt behufs Erwärmung das Ofenfutter, welches dadurch leitend gemacht ist, dass das feuerste Material bei seiner Herstellung entweder mit gemahlenem Graphit vermengt oder mit einer graphithaltigen Schicht überzogen worden ist.

H. Pidot in Stanhope Gardens (Grafsch. Middlesex, Engl.) Verfahren zur Vorbereitung des Eisens zum Legiren. (D. P. 67101 vom 5. Juli 1892, Kl. 40.) Um das Eisen zum Legiren mit Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Aluminium, Blei, Mangan usw. geeignet zu machen, werden Gusseisenabfälle, Späne oder dergleichen in ein Salzsäurebad gebracht und hierin von Zeit zu Zeit einem Dampfstrahl und Kohlensäurestrom ausgesetzt. Nach einem bestimmten Zeitraum werden die zu legirenden Metalle zugesetzt. Die Metalle werden nach und nach zu einer pulverförmigen Masse. Diese wird aus dem Bad heraus genommen, geröstet und sodann in einem geeigneten Schmelzgefäße eingeschmolzen.

H. Solbisky in Witten a/Ruhr. Darstellung von Legirungen des Aluminiums mit Nickel oder Kobalt, Zinn und Cadmium. (D. P. 66937 vom 5. Mai 1892, Kl. 40.) Aluminium wird mit einer aus Nickel oder Kobalt und Zinn zusammengesetzten Legirung, die annähernd denselben Schmelzpunkt wie das Aluminium selbst hat, unter Zugabe von Cadmium (rein oder in Gestalt von Cadmiumzinn bezw. Cadmiumaluminium) zusammengeschmolzen.

**Alkalien.** H. Y. Castner in London. Verfahren zur Herstellung von Alkalisuperoxyd. (D. P. 67094 vom 19. November 1891, Kl. 75.) Das in Aluminiumbehältern untergebrachte Alkali-

metall wird in einem durch eine Feuerung auf etwa 300° erhitzten Eisenrohre einem von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreiten Luftstrom entgegengeführt, um so die Oxydation der Alkalimetalle mittelst eines an Sauerstoff allmählich reicher werdenden Luftstromes zu bewirken.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Loederburg bei Stassfurt. Verfahren zur Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat aus demselben. (D. P. 66976 vom 29. December 1891, Kl. 16.) Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise dargestellte unlösliche Kaliummetaphosphat, das auch mit Thonerdephosphat gemischt sein kann, wird bei Glühhitze zum Schmelzen und die Schmelze derart rasch zum Erstarren gebracht, dass ein Uebergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während der Schmelzoperation etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, sodass nach derselben ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dieses wasserlösliche Kaliummeta- und pyrophosphatgemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, dass man seine concentrirte wässrige Lösung mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wässriger Lösung erhitzt, dass auf 1 Mol. Kali 1 Mol. Phosphorsäure vorhanden ist.

Glas- und Thonwaaren. R. Sh. Pease in Minneapolis (Hennapin, Minnesota, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Tafelglas. (D. P. 66919 vom 24. November 1891, Kl. 32.) Das Schmelzgut wird innerhalb eines Ofens in Schmelztiegeln geschmolzen, das flüssige Glas durch Kippen der Tiegel, ohne sie aus dem Ofen zu entfernen, durch verschliessbare Bodenöffnungen unmittelbar auf den unter dem Ofen stehenden fahrbaren Gusstisch gegossen und sodann mittels einer Walze auf die erforderliche Dicke ausgewalzt.

Hughes in London. Verfahren zur Herstellung gemalter Glasscheiben für Fenster, Transparente und Wanddecorationen. (D. P. 66924 vom 22. Januar 1892, Kl. 32.) Das Verfahren besteht in der Hauptsache darin, dass die einzelnen Glasscheiben mosaikartig zusammengelegt, hierauf an einander geschmolzen und sodann mit einer weissen Glasscheibe ebenfalls durch Schmelzen verbunden werden, sodass die mit Schmelzfarben auf das farbige oder weisse Glas aufgetragenen Malereien zwischen den beiden Glasschichten eingeschlossen und somit gegen alle Witterungseinflüsse geschützt sind.

O. Schwarz in München. Verfahren zur Herstellung von Holzwolle-Asphaltstein. (D. P. 66777 vom 28. Mai 1892,

Kl. 80.) Holzwollseile werden in beliebig lange, der Steinhöhe entsprechende Seilstücke zerschnitten, diese mit einem heissflüssigen Gemisch von Asphalt, Theer, Kalkstaub und Sand in innige Berührung gebracht und dann in eiserne, kettenartig an einander gegliederte Formen ausgeworfen. Die Formenkette passirt auf ihrem Wege, dessen Länge so bemessen ist, dass eine entsprechende Abkühlung der Holzwollasphaltwülste erfolgt, eine Presse, welche die Holzwollasphaltmasse derart comprimirt, dass eine völlige Durchdringung des einzelnen Holzwollfadens mit Asphalt erfolgt und andererseits der fertige Holzwollasphaltstein eine »parallel-faserige Structur« zeigt, so dass also an zwei Seiten — Kopfseiten — des Steines die Holzwollfäden als Hirnholz und an den vier übrigen Seiten als Langholz erscheinen.

Helmstedter Thonwerke, Rühne & Co. in Helmstedt. Verfahren zur Herstellung von Thonwaaren mit reinfarbiger Oberfläche aus gypshaltigem Thon. (D. P. 67107 vom 13. Juli 1892, Kl. 80.) Um das Ausschwitzen von Gyps auf der Oberfläche von aus gypshaltigem Thon hergestellten Thonwaaren zu verhindern, wird die bei Strangpressen allgemein gebräuchliche Bewässerung durch eine Anfeuchtung oder Berieselung der oberen und seitlichen Flächen des Thonstranges mittels eines leichtflüssigen organischen Klebstoffes ersetzt.

J. Wurm in Berndorf bei Bogen und A. Hartmannsgruber in Bogen (Nieder-Bayern). Herstellung von Formen aus Gyps und Sorelcement. (D. P. 67176 vom 30. Juli 1891, Kl. 80.) Die Masse zur Herstellung von Formen besteht aus einem gleichmässigen Gemenge von 2 Th. Gyps und 1 Th. gebrannter Magnesia, welches mit einer Lösung von 7 Th. Chlormagnesium in 9 Th. heissen Wassers unter Zusatz von warmem Wasser zu einem Brei angemacht wird.

Organ. Verbindungen, verschiedene. J. Bertram in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen. (D. P. 67255 vom 12. April 1892, Kl. 12.) Das Verfahren besteht darin, dass man Fettsäuren (wie Essigsäure, Oxalsäure) bei Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäuren (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc.) auf die Terpene  $C_{10}H_{16}$  unter Innehaltung einer mässigen Temperatur (30 bis  $60^{\circ}$ ) einwirken lässt und die so entstandenen Ester der Terpenalkohole,  $C_{10}H_{18}O$ , mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bezw. Kalium- oder Natriumalkoholat verseift. Aus Terpentinöl und Campher erhält man auf diese Weise das Terpentinöl (Sdp.  $216-218^{\circ}$ ) bezw. Borneol (Sdp.  $212^{\circ}$  bei 15 mm Druck, Schmp.  $206^{\circ}$ ). Diese Alkohole und ihre Ester sollen in der Parfümerie verwendet werden; das Borneol soll auch zur Darstellung von Kampfer dienen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. (D. P. 67213 vom 16. Juni 1892; Zusatz zum Patente 62006<sup>1)</sup> vom 11. October 1890, Kl. 12.) Moleculare Mengen von *p*-Aethoxyphenylhydrazin (an Stelle des Phenylhydrazins im Hauptpatente 62006) und Crotonsäure werden im Oelbade auf 110 bis 130° ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Wasserentwicklung aufgehört hat. Aus der Schmelze erhält man mittels Aethers das bei 87—88° schmelzende *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es ist leicht löslich in Wasser, Ligroin und Aether und giebt z. B. mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaction.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 66917 vom 13. November 1892; II. Zusatz zum Patente 61919<sup>2)</sup> vom 26. Juli 1890, Kl. 22.) Nach den Angaben der Patentschrift 61919 erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux's und seiner Analogen blaue Beizenfarbstoffe. Ein weiterer Repräsentant dieser Farbstoffreihe ist das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons des Patentes 64418<sup>3)</sup>. Dieser Farbstoff löst sich in Alkali mit violett-blauer Farbe, in Alkohol blauroth, in concentrirter Schwefelsäure violetroth. Thonerdebeizen werden violett, Chrombeizen rein blau angefärbt.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von Trioxyazobenzol-*m*- und *p*-carbonsäure. (D. P. 66975 vom 29. December 1891, Kl. 22.) Entgegen den Angaben von Stebbins (diese Berichte 13, 44 und 574) lässt sich das Pyrogallol nicht ohne Weiteres glatt mit beliebigen Diazoverbindungen vereinigen. In einigen Fällen verläuft jedoch die Combination nahezu quantitativ, so z. B. bei der Einwirkung der *m*- und *p*-Diazobenzoësäure auf Pyrogallol in mineral-saurer, eiskalter, wässriger Lösung. Die Anwendung der so dargestellten Azofarbstoffe entspricht vollständig derjenigen der Alizarinfarbstoffe; sie erzeugen auf Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Cer- und Chrombeizen kräftige, braune Nuancen, welche grosse Beständigkeit gegen das Walken, Seife und Licht besitzen. Die Farbstoffe kommen als Paste in Form der freien Säuren in den Handel.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Salzen. (D. P. 67000 vom 1. März 1892, Kl. 22.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 526.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3, 532.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3, 886.

Die  $\beta$ -Oxynaphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure vom Schmp. 216 $^{\circ}$  l $\ddot{a}$ sst sich durch Behandlung mit der vierfachen Menge rauchender Schwefels $\ddot{a}$ ure (von 24 pCt. Anhydrid) beim Erw $\ddot{a}$ rmen auf 125—150 $^{\circ}$  leicht in  $\beta$ -Oxynaphto $\ddot{e}$ disulfos $\ddot{a}$ ure  $\ddot{u}$ berf $\ddot{u}$ hren. Wird letztere mit 2 Theilen Aetznatron 2—3 Stunden auf 210—240 $^{\circ}$  erhitzt, so entsteht quantitativ eine neue S $\ddot{a}$ ure, die Dioxynaphto $\ddot{e}$ monosulfos $\ddot{a}$ ure, welche zur Herstellung werthvoller Farbstoffe Verwendung findet. Das saure Natronsalz, welches sich beim Zersetzen der Schmelze mit heisser verd $\ddot{u}$ nnter S $\ddot{a}$ ure abscheidet, ist in kaltem Wasser schwer l $\ddot{o}$ slich; das neutrale Salz krystallisirt aus Wasser in b $\ddot{u}$ schelf $\ddot{o}$ rmig gruppirten N $\ddot{a}$ delchen; das saure Baryumsalz in langen Nadeln. Die freie S $\ddot{a}$ ure ist in Wasser sehr leicht l $\ddot{o}$ slich; beim Erhitzen br $\ddot{a}$ unt sie sich, ohne zu schmelzen. Die w $\ddot{a}$ ssrigen L $\ddot{o}$ sungen der Alkalisalze fluoresciren gelbgr $\ddot{u}$ n und zeigen auf Zusatz von Fe $_2$ Cl $_6$  eine tief indigoblaue F $\ddot{a}$ rbung.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld  
Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenylmethan und seinen Homologen. (D. P. 67001 vom 6. M $\ddot{a}$ rz 1892, Kl. 22.) W $\ddot{a}$ hrend sich Nitrokohlenwasserstoffe im Allgemeinen nicht mit Aldehyden vereinigen, reagirt Formaldehyd leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Reihe, wenn man ein Gemisch der betreffenden K $\ddot{o}$ rper in 3—5 Theilen concentrirter Schwefels $\ddot{a}$ ure l $\ddot{o}$ st und 24 bis 36 Stunden auf 40—50 $^{\circ}$  erw $\ddot{a}$ rmt. Auf diese Weise wurden bis jetzt, unter Anwendung von Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol, das Dinitrodiphenylmethan vom Schmp. 174 $^{\circ}$  erhalten, sowie 2 Dinitroditoly methane, welche die Schmelzpunkte 170 $^{\circ}$  und 153 $^{\circ}$  besitzen. Die Nitrok $\ddot{o}$ rper sollen in Form ihrer Nitroamine zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Br $\ddot{u}$ ning in H $\ddot{o}$ chst a. M. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl-*p*-rosanilin. (D. P. 67013 vom 18. M $\ddot{a}$ rz 1890; Zusatz zum Patente 61146 $^1$ ) vom 27. November 1889, Kl. 22.) Werden an Stelle des Anilins im Verfahren des Hauptpatents secund $\ddot{a}$ re Amine, wie Diphenylamin, Ditolyamin u. s. w. mit Formaldehyd bei Gegenwart von S $\ddot{a}$ ure mit einem Oxydationsmittel erhitzt, so bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe. Als Ausgangsmaterial dient das zun $\ddot{a}$ chst entstehende Reactionsproduct aus Formaldehyd mit Diphenylamin, das Diphenyldiamidodiphenylmethan: 10 kg dieser Verbindung werden mit 50 kg HCl Diphenylamin, 20 kg Diphenylamin, 5 kg *o*-Nitrotoluol und 3 kg Eisenfeile 3 Stunden auf 170 $^{\circ}$  erhitzt. Die Schmelze wird mit Sprit heiss aufgenommen; beim Erkalten f $\ddot{a}$ llt das salzsaure Triphenyl-*p*-rosanilin in krystallinischen Massen aus.

$^1$ ) Diese Berichte 25, 3, 453.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ -monosulfosäure. (D. P. 67017 vom 15. April 1891, Kl. 22.) Durch Nitriren der Naphtalin- $\beta$ -monosulfosäure mit Salpeterschwefelsäure erhält man eine Dinitrosäure, welche bei der Reduction eine  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ -monosulfosäure liefert. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; ihre Natron-, Kali- und Ammoniaksalze sind sehr leicht löslich und mit Kochsalz nicht fällbar. Mit Salzsäure erhält man ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Mit einem Aequivalent salpetriger Säure entsteht eine nicht reactionsfähige Substanz. Die Säure verbindet sich mit ein und mit zwei Aequivalenten von Diazokörpern.

A. Wülfing, Anilinölfabrik in Elberfeld. Verfahren zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen. (D. P. 67018 vom 2. Mai 1891, Kl. 22.) Durch Einwirkung saurer Reducionsmittel ist es bisher nicht gelungen, aus Dinitrokörpern die Nitroamidverbindungen herzustellen. Dies gelingt jedoch, wenn man durch Beschränkung von Säure und Wasser dafür Sorge trägt, dass der zunächst gebildete Nitroamidkörper ungelöst bleibt und so der weiteren Einwirkung des Reducionsmittels entzogen wird. Das Verfahren besteht darin, dass die *m*-Dinitroverbindungen mit  $3\frac{1}{2}$  pCt. concentrirter Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30procentiger Essigsäure oder 45procentiger Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von 3.2 Molekülen feinem Eisenpulver für 1 Molekül Dinitrokörper erwärmt, statt des bisher für solche Reductionen mit Eisen und Säure gebräuchlichen starken Ueberschusses an Wasser aber nur etwa 6 Moleküle Wasser für 1 Molekül der Dinitroverbindung gleichzeitig in einer für die Regulirung der Reaction geeigneten Weise zugesetzt werden. Die Reactionsmasse enthält neben dem Eisenrückstand das Nitramin, unveränderte Dinitroverbindung und bis zu 1 pCt. Diamin; der Nitroamidkörper wird durch Auslaugen mit heissem Benzol, Toluol u. s. w. rein erhalten.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (D. P. 67061 vom 8. November 1890; IV. Zusatz zum Patente 60855<sup>1)</sup> vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Durch gemässigte Oxydation von Flavo- und Anthrapurpurin entstehen Oxyflavo- bzw. Oxyanthrapurpurin, welche sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes ebenfalls in Farbstoffe aus der Gruppe des »Alizarinbordeaux« überführen lassen. In der gleichen Weise lässt sich auch aus dem nichtfärbenden Anthrarufin, welches seiner Constitution nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 304, 658, 835 und 836.

ein Di-*o*-oxyanthrachinon ist, ein färbendes Oxyanthrachinon darstellen. Das Oxyflavopurpurinbordeaux löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit violetrother Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung in Ammoniak ist kirschroth, in Natronlauge violetroth. Thonerdebeizen färbt es blauroth, Cbrombeizen violet. Die Färbungen des Oxanthrapurpurinbordeaux sind im Allgemeinen blauer; ähnlich verhält sich das Anthrarufinbordeaux.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (D. P. 67063 vom 11. März 1891; V. Zusatz zum Patente 60855 vom 8. Mai 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) Nach der in der Patentschrift 63691<sup>1)</sup> aufgestellten allgemeinen Regel, wonach diejenigen Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der Carbonylgruppen des Anthrachinons enthalten, durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid in Farbstoffe der Alizarinbordeauxgruppe übergeführt werden können, lässt sich auch aus dem nichtfärbenden Erythrooxyanthrachinon nach dem Verfahren des Hauptpatentes ein beizenfärbender Alizarinfarbstoff darstellen. In gleicher Weise verhält sich das Oxychryszin. Die Lösungen dieser Alizarinbordeaux in concentrirter Schwefelsäure sind blauroth bezw. violet; die Färbungen auf Thonerdebeizen violet und bordeaux, auf Chrombeize violetblau und violet.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 67102 vom 5. November 1891, Kl. 22.) Die nach dem Verfahren des Patentes 6526<sup>2)</sup> dargestellten wasserlöslichen Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon besitzen als solche geringe technische Bedeutung. Werden dieselben jedoch nach dem Verfahren der Patente 46654<sup>3)</sup> und 47252<sup>4)</sup> weiter behandelt, d. h. mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf ca. 130° erhitzt, so erhält man in Wasser unlösliche Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in grünblauen bis rein blauen indigoähnlichen und äusserst echten Nüancen anfärben. Man kann hierbei so verfahren, dass man das Dinitroanthrachinon zunächst mit 40 procentiger rauchender Schwefelsäure bei 100—130° in das wasserlösliche Product überführt und dieses entweder nach vorausgegangener Abscheidung oder auch direct mit concentrirter Schwefelsäure bei 130° bis zur Wasserunlöslichkeit behandelt; man erhält so einen Farbstoff, welcher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 836.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2, 1736.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 3, 279.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 3, 368.

sich in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, ebenso in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Fluorescenz löst. Aus Eisessig krystallisirt derselbe in Nadeln, welche stickstoff- und schwefelfrei sind. Ein Product von etwas grüner Nüance entsteht, wenn man das Dinitroanthrachinon mit 12 procentiger rauchender Schwefelsäure auf 160° erhitzt und dann bis zur Wasserunlöslichkeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 130° erwärmt. Der so dargestellte Farbstoff enthält, im Gegensatz zu dem erstbeschriebenen, Stickstoff und Schwefel. Die Producte werden entweder als Pasten oder in Form ihrer Alkalisalze zum Färben und Drucken verwendet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 67104 vom 14. November 1890; IV. Zusatz zum Patente 55648<sup>1)</sup> vom 13. October 1889, Kl. 22.) Tetrazodiphenyl vereinigt sich in normaler Weise mit 1 Aequivalent  $\gamma$ -Amidonaphtolmonosulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Zwischenproduct, welches sich aufs Neue diazotiren und dann mit 2 weiteren Aequivalenten von  $\gamma$ -Amidonaphtolmonosulfosäure zu einem werthvollen Farbstoff vereinigen lässt, welcher ungebeizte Baumwolle licht und waschecht schwarz färbt. In analoger Weise lassen sich Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther und Diamidostilben verwenden. Weitere werthvolle Farbstoffe erhält man durch Vereinigung von 2 Aequivalenten  $\gamma$ -Amidonaphtolmonosulfosäure mit dem nach dem Verfahren des Patentes 39096<sup>2)</sup> aus Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und 1 Aequivalent  $\alpha$ -Naphtylamin dargestellten Zwischenproduct. Diese Farbstoffe entsprechen in ihrem allgemeinen Verhalten denjenigen des Hauptpatents.

**Färben.** W. Elbers in Hagen i. W. Verfahren zum Aetzen von Azoroth auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizarin grün. (D. P. 67157 vom 28. Mai 1892; Zusatz zum Patente 55779<sup>3)</sup> vom 13. Mai 1890.) Das Verfahren des Hauptpatents, welches sich auf mit Indigo gefärbte Gewebe bezieht, lässt sich auf alle Farbstoffe ausdehnen, welche von Chromsäure in Verbindung mit Oxalsäure und Schwefelsäure zerstört werden und doch dabei hinreichend säureecht sind, um eine Passage durch Oxalsäure und Schwefelsäure auszuhalten. Als besonders brauchbar und praktisch wichtig haben sich die Farbstoffe Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizarin grün erwiesen, für welche bisher noch kein Verfahren bekannt war, auf mit ihnen gefärbtem Baumwollstoff ein Roth zu ätzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3, 490 u. 815; 25, 3, 870 u. 885.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, 20, 3, 273.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3, 994.



Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelt rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren und Diazoverbindungen von Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 66838 vom 29. März 1892, Kl. 8.) Das Verfahren bezieht sich auf diejenigen rothen Azofarbstoffe, welche bei der Combination der 1.4-( $\alpha$ )-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther und der 1.5-( $\alpha$ )-Naphtolsäure von Cleve mit den Diazoverbindungen folgender Naphtylaminsulfosäuren entstehen: 1.5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent,  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure *D* (D. P. 29084<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. P. 22547<sup>2)</sup>,  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure (D. P. 39925<sup>3)</sup>,  $\alpha$ -Naphtylamin-disulfosäure (D. P. 41957<sup>4)</sup>, und besteht darin, dass man die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe durch Behandlung mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und einer Säure zu Schwarz entwickelt oder aber die Farbstoffe in Gegenwart der Chromsäure in einem Bade auf Wolle ausfärbt. Die so auf der Wollfaser erzeugten schwarzen Farbstoffe sind vermuthlich Chromlacke von Oxydationsproducten, welche nicht mehr zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und sich auch nicht mehr in ihre Ausgangsproducte zurückverwandeln lassen, und sind hervorragend licht-, luft- und walkecht. Durch vorherige Nüancirung der rothen Azofarbstoffe mit Säuregrün, Säureviolett, Rosanilinblau und anderen Wollfarbstoffen kann man alle Abstufungen von Violetschwarz bis Grün-schwarz erzeugen.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelt rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren. (D. P. 67240 vom 21. Juni 1892; Zusatz vom Patente 66838 vom 29. März 1892, Kl. 8, siehe vorstehend.) Statt der im Hauptpatent genannten Naphtolsulfosäuren lässt sich auch die Schöllkopfsche  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure (Pat. 40571<sup>5)</sup> zur Erzeugung rother Azofarbstoffe auf der Wollfaser verwenden, welche sich ebenfalls durch Chromsäure in violett- bis blauschwarze, hervorragend echte Farbstoffe überführen lassen.

Leder. A. Foelsing in Düsseldorf. Verfahren und Vorrichtung zum Schnellgerben von Leder. (D. P. 66762 vom 18. August 1891, Kl. 28.) Bei diesem elektrischen Gerbverfahren wird die erschöpfte Gerbbrühe fortwährend abgeführt und statt ihrer frische zugeführt. Ein in den oberen Theil des Gerbebottichs mün-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3, 9.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1, 1517.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 3, 613.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 3, 119.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 3, 667.

denes Abzugsrohr ist mit einem Mischgefäss verbunden, welches mit einem mit concentrirter Lösung gefüllten Gefäss in Verbindung steht, so dass eine Erneuerung der abgezogenen Brühe stattfinden und die erneuerte Brühe durch ein Rohr dem Gerbeböttich von unten wieder zugeführt werden kann, damit sie bei dem langsamen Aufsteigen den Tanningehalt an die Häute abgibt, um später wieder abgezogen und erneuert zu werden. Um beim Vertheilen der Lösung gleichzeitig eine innige Mischung derselben mit der im Bottich befindlichen Lösung herbeizuführen, dient ein nach dem Princip des Segner'schen Wasserrades wirkendes rotirendes Flügelrohr, dessen Flügel, gebogene Vertheilungsrohre mit seitlichen Ausflussöffnungen, unter dem die Häute tragenden Siebboden sich bewegen, in dem das Mittelstück, in welches die Rohre eingesetzt sind, drehbar mit dem verticalen Zuführungsrohr verbunden ist. Infolge dieser Anordnungen soll beim Gerben mittels des elektrischen Gleichstroms ein weit besseres Ergebniss in kürzerer Zeit als bei der bisher üblichen starken Bewegung in rotirenden Trommeln erzielt werden.

**H. Müller in Hagenau i. Schl.** Verfahren zum Beizen von Glacéleder mittels Melasseschlempen. (D. P. 66998 vom 16. Februar 1892, Kl. 28). Die Felle werden vor dem Färben statt wie bisher mit Urin, dessen Verwendung längst als peinlicher Uebelstand empfunden wurde, mit sehr stark verdünnter alkalischer Abfalllauge aus Melasse-Entzuckerungsanstalten oder Melasse-Brennereien überbürstet, wodurch sie grössere Glätte und stärkeren Glanz als durch Urin erhalten.

**Papier.** G. Pousar in Voitsberg (Steiermark). Verfahren zur Verhinderung des Entweichens der Kocher-Ablass-Gase bei der Sulfitzellstoffdarstellung. (D. P. 67038 vom 7. Juli 1892, Kl. 55.) Um das Entweichen der Kocher-Ablass-Gase bei der Sulfitzellstoffdarstellung zu verhindern, werden die Gase aus einer dicht geschlossenen Sickergrube, in welche die Abfalllauge sammt den heissen Gasen aus dem Kocher abgeleitet wird, unter den Grundwasserspiegel einer zweiten brunnenartigen Condensationsgrube geleitet. Letztere steht mit der Sickergrube, durch ein säurefestes, doppelt gebogenes Rohr in Verbindung, welches oberhalb des höchsten Laugenspiegels aus der Sickergrube ausmündet und auf der Unterseite des wagrecht verlaufenden Endtheils mit Löchern für den Austritt des Gases versehen ist.

**Fette und Kerzen.** L. Hugues in Paris. Destillirapparat für abwechselnde Beheizung zweier Destillirblasen. (D. P. 66746 vom 19. September 1891, Kl. 23.) Der Apparat dient zum schnellen Destilliren von Fettsäuren; derselbe besitzt zwei

in denselben Ofen eingebaute Destillirblasen mit gemeinschaftlichem Dampfüberhitzer und Condensator. Die Verbrennungsgase, welche den Dampf überhitzt haben, werden durch zwei doppelte, leicht umstellbare, verbundene Schieber oder Klappen den Abzugskanälen abwechselnd zur Erwärmung in die eine und die andere Destillirblase geleitet und dann erst durch Einleiten in die entsprechende andere Destillirblase zum Destilliren benutzt. Man erreicht so, dass die neue Füllung einer von beiden Blasen, da sie bis fast zum Destilliren vorgewärmt ist, unmittelbar nach Umstellung der Feuerzüge und Einleiten des überhitzten Dampfes zu destilliren beginnt, so dass kaum eine Unterbrechung in der Destillation eintritt und dadurch bedeutend an Brennmaterial gespart wird und die Arbeit schneller und gleichmässiger verläuft.

R. B. Griffin in Revere (County of Suffolk, Mass. V. St. A.). Verfahren zur Gewinnung von Wollfett aus den Abwässern der Wollwäschereien. (D. P. 66754 vom 3. Mai 1892, Kl. 23.) Die Abwässer concentrirt man nach diesem Verfahren durch Eindampfen, vermischt den Rückstand mit einem säurehaltigen aufsaugend wirkenden Stoff, besonders sauren phosphorsauren Kalk, erhitzt das Gemenge, um das Wasser zu entfernen und trennt endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise, z. B. durch Extraction, von den festen Stoffen. Die hierbei zurückbleibenden Rückstände dienen als Düngmittel, wobei sowohl der hinzugesetzte phosphorsaure Kalk als auch das ursprünglich in den Abwässern enthaltene Kali und Ammoniak zur Wirkung gelangen.

E. Weidemann in Liebenburg a/ Harz (Prov. Hannover). Kerze für Räucherungs- oder Verdampfungszwecke. (D. P. 66846 vom 6. December 1891, Kl. 30.) Soll die Kerze zum Räuchern dienen, also der dem Heilzweck entsprechende medicinische Stoff verbrannt werden, so wird Paraffin oder ein anderer zur Kerzenherstellung gebräuchlicher Stoff mit dem medicinischen Stoff innig gemischt und zu einer mit Docht versehenen Kerze ausgezogen oder ausgegossen. Diese Kerze wird darauf mit einer Paraffinschicht oder dergl. so überzogen, dass die nunmehr fertige Kerze sich in nichts von den gebräuchlichen Lichtkerzen unterscheidet. Bei einer Abänderung wird zuerst eine Kerze angefertigt, welche in ihrer Längenrichtung von oben offenen Canälen durchzogen ist. Diese Canäle werden mit einer dem betreffenden medicinischen Stoffe beigemischten Paraffinlösung oder dergl. angefüllt. Wenn die Kerze dagegen nur zum Verdampfen, also nicht zum Zersetzen eines medicinischen Stoffes dienen, so werden in die gewöhnliche Kerze dünne, oben offene und nach unten geschlossene Rohre aus Glas eingefügt, welche mit Paraffin oder einem anderen beim Erkalten erhärtenden Stoff und dem zu verdampfenden Körper gefüllt sind und beim Niederbrennen der Kerze

stehen bleiben. Die offenen Enden dieser Rohre sind von der Flamme abgebogen, damit die sich in den Rohren entwickelnden Gase von der Flamme abgeleitet werden und sich in dem Krankenzimmer vertheilen, ohne zu verbrennen.

**Zucker.** J. Tobell in Prag-Zižkow. Continuirlich arbeitende Centrifuge für Zucker. (D. P. 66822 vom 20. December 1891, Kl. 89.) Bei dieser Centrifuge ist in die mit Sieb ausgestattete Haupttrommel eine Vortrommel ohne Sieb eingesetzt, welche entweder einen beweglichen Boden in der Haupttrommel bildet oder mit ihr derart verbunden ist, dass zwischen beiden Trommeln noch ein besonderer beweglicher Boden eingesetzt ist. Die Axen der gegen einander in der Höhenrichtung beweglichen Theile sind in einander geschachtelt, und eine von den Axen wird durch einen Winkelhebel in schwingende Bewegung versetzt, wodurch in geeigneter Weise der Schleuderprocess regulirt werden (s. die Patentschrift).

W. Vogt in Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Centrifugen - Abläufen. (D. P. 66832 vom 28. Mai 1892, Kl. 89.) Um die beim Decken von Zucker die Centrifuge verlassenden zähflüssigen Ablaufsyrupe scharf nach ihrem Reinheitsgrade getrennt halten zu können, wird der Syrup von einer Operation durch Dampfstrahlen gleichzeitig leichtflüssiger gemacht und mechanisch aus der Sammelrinne entfernt. Letztere wird hierzu mit einer Dampfleitung mit schräg gerichteten Bohrungen oder Düsenansätzen versehen und im oberen Theile durch Einbiegung ihres freien Randes zusammengezogen, um ein Verspritzen von Syrup zu verhindern.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Verwerthung von Melasse durch Verarbeitung auf Lävulose. (D. P. 67087 vom 19. Juni 1892, Kl. 89.) Man invertirt die Saccharose in der Melasse nach Verdünnen mit dem sechsfachen Gewicht Wasser durch Salzsäure, deren Menge je nach dem Aschengehalt der Melasse bemessen wird, kühlt die so behandelte Melasse durch Eis oder Kühlrohre auf  $0^{\circ}$  ab und fällt dann durch Zusatz von Kalk die Lävulose als Lävulosekalk aus, wobei die Farbstoffe und Nichtzuckerstoffe der Melasse mit dem Dextrosekalk in Lösung bleiben. Der Lävulosekalk wird mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und durch Kohlensäure in Calciumcarbonat und Lävulose zersetzt.

**Milch.** A. N. Nahm in Königsberg i. Pr. Milchprüfer. (D. P. 66955 vom 1. Juni 1892, Kl. 42.) Die zu untersuchende Milch wird mit einem Gemisch von alkoholischer Kalilauge und Amylalkohol versetzt und in ein cylindrisches Gefäß eingefüllt. Letzteres

ist mit einem elastischen Boden aus Gummi oder dergl. versehen und endet oben in eine empirisch graduirte Messröhre, die durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen werden kann. Erhitzt man nun das Gefäss mit Inhalt im Wasserbade, so geht das Fett in Lösung, die obenauf schwimmt. Durch Saugen am Gummischlauch bringt man hierauf die Lösung in das graduirte Rohr, so dass deren Menge und somit der Fettgehalt direct abgelesen werden kann. Da der Boden des Gefässes aus elastischem Material angefertigt ist, so dehnt er sich beim Erhitzen der Flüssigkeit nach aussen hin aus, während er andererseits beim Emporsaugen der Flüssigkeit nach innen zu nachgiebt.

**Sprengstoffe.** E. Bergerat in Paris. Aus Celluloid durch Pressen, Giessen oder dergl. hergestellte Patronenhülse für Feuerwaffen. (D. P. 66656 vom 24. April 1892, Kl. 72.) Die aus Celluloid durch Pressen, Giessen oder dergl. hergestellten Patronenhülsen werden auf ihrer Innenfläche mit feuerbeständigen Ueberzügen aus Wasserglas odar dergl. versehen, um einerseits infolge der Elasticität und Undurchlässigkeit des Celluloïds einen engen Anschluss an das Patronenlager zu erreichen und andererseits eine nachtheilige Veränderung des Treibmittels zu verhindern.

J. Paulus in Berlin. Durch Giessen hergestellte Hülsen für Sprengsätze. (D. P. 67076 vom 8. December 1891, Kl. 78.) Durch das bisher übliche mehrfache Ausziehen gestanzter Hülsen behält der Boden des Zündhütchens oder der Patronen die ursprüngliche Stärke des gestanzten Bleches, während die cylindrischen Seitenwandungen auf die gewünschte geringere Stärke gebracht wurden. Die aus dieser verschiedenen Stärke des Bodens und der Wandungen sich ergebenden Mängel werden nach vorliegender Erfindung dadurch beseitigt, dass man die Hülsen durch Giessen herstellt. Als Material benutzte man leichtflüssige Legirungen aus Antimon, Blei, Wismuth u. s. w., deren Zusammensetzung sich nach dem besonderen Zweck richtet.

W. Wislicenus in Würzburg. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure bezw. ihrer Salze. (D. P. 66813 vom 26. März 1892, Kl. 78.) Das Verfahren beruht auf der Condensation von Stickoxydul und Ammoniak. Da beide Gase nicht direct aufeinander einwirken, so stellt man zuerst Metallamide dar, über die man Stickoxydul leitet. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

