

zug von Chromoxyd resp. chromsaurem Chromoxyd bildet, der als ein Diaphragma wirkt. Dies Diaphragma erschwert die directe Berührung des vorhandenen Depolarisators (Hypochlorit) mit dem Kathodenmetall, und der Wasserstoff entweicht an demselben in freiem Zustande. In der That kann man nach der Elektrolyse auf der Kathode, die aus Platin, Blei oder Chrom bestehen kann, einen dünnen grünen oder gelben Überzug beobachten. Die Untersuchung der kathodischen Zersetzungsspannungen der Lösungen von Jodat, von Chromat und von einem Gemisch beider spricht gleichfalls zu Gunsten der entwickelten Anschauung.

Dr—

**L. Glaser. Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei aus Lösungen und die Bleischwammabildung.** (Z. f. Elektroch. 7, 365 und 381.)

Einer technischen Verarbeitung von Bleisalzlösungen auf elektrolytischem Wege, die für manche Zwecke in Betracht kommt (Scheidung von Silber) stand bisher der Umstand entgegen, dass das Blei grosse Neigung besitzt, sich in voluminöser, schwammförmiger Form abzuscheiden. Diese Schwammabildung beruht auf derselben Ursache, wie man sie auch bei der Abscheidung des Zinks annehmen muss: auf der Bildung basischer Salze. Arbeitet man jedoch bei Gegenwart einer genügenden Menge freier Säure (Salpetersäure, Essigsäure), die die basischen Salze an der Abscheidung verhindert, so gelingt es leicht, das Blei in ganz zusammenhängender glänzender Form abzuscheiden (wobei gute Rührung des Bades zweckmässig ist). Doch darf andererseits die Säureconcentration nicht so gross werden, dass der Werth der Überspannung überschritten wird und sich Wasserstoff gleichzeitig mit dem Blei ausscheidet. Zusätze, die (wie Ammoniumpersulfat) die basischen Salze zu lösen oder (wie Hydrochinon, Pyrogallol) zu reduciren vernögen, wirken ebenfalls der Schwammabildung entgegen; ebenso die Bildung unterchloriger Säure im Bade. Auch aus schwerlöslichen Bleisalzen (Bleisulfat) kann man bei geringen Stromstärken zusammenhängende Niederschläge erhalten. In alkalischer Lösung tritt Schwammabildung ein, wenn neben den in geringer Anzahl vorhandenen Bleikationen Wasserstoff mit abgeschieden wird, doch gelingt es auch da, zusammenhängende Niederschläge zu erhalten, wenn die Concentration der Hydroxylionen nicht zu gross genommen wird: je mehr Alkali vorhanden ist, desto schwieriger ist die Bleiabscheidung, weil durch die Hydroxylionen die Bleikationen vermindert, die  $Pb\ O_2$ -Ionen vermehrt werden (Bildung von  $Pb\begin{smallmatrix} O\ Na \\ O\ Na \end{smallmatrix}$ ).

Dr—

**F. Dolezalek und R. Gahl. Ueber den Widerstand von Bleiaccumulatoren und seine Vertheilung auf die beiden Elektroden.** (Z. f. Elektroch. 7, 429 und 437.)

Der innere Widerstand des Bleiaccumulators ist wegen der guten Leitfähigkeit der Schwefelsäure, des geringen Plattenabstandes und des Fehlens von Diaphragmen äusserst gering (beträgt bei grösseren Zellen nur wenige zehntausendstel Ohm), doch ist er immerhin grösser, als der Leitfähigkeit der zwischen den Platten befindlichen Säure entspricht; auch schwankt er bei der Ladung und Entladung nicht unwesentlich. Die chemischen Veränderungen der beiden Elektroden müssen daher von Einfluss auf den Widerstand sein. Die Messungen des inneren Widerstandes an Accumulatoren während der Ladung und Entladung, die durch Vergleich mit Condensatoren in der Wheatstone'schen Brückenschaltung ausgeführt wurden, ergaben, dass bei Beginn der Entladung der Widerstand langsam, gegen Ende schneller zunimmt; ferner zeigte es sich, dass die beiden Elektroden sich verschieden verhalten: der Widerstand der positiven Platte nimmt erheblich zu, der der negativen Platte nur wenig, so dass für die Praxis neben den Spannungsverlusten durch Concentrationsänderungen an den Elektroden nur die Widerstandszunahme der positiven Platten während der Entladung von Bedeutung ist.

Dr—

**W. Nernst und W. Wild. Einiges über das Verhalten elektrolytischer Glühkörper.** (Z. f. Elektroch. 7, 373.)

Die elektrolytischen Glühkörper der Nernstlampe (Oxyde der seltenen Elemente Zirkon, Thorium, Yttrium etc.) zeigen mit steigender Temperatur eine wachsende Leitfähigkeit, z. B. bei  $600^{\circ}$   $0,03 \times 10^{-2}$ , bei  $1100^{\circ}$   $9,9 \times 10^{-2}$  reciproke Ohm pro Centimeterwürfel. Die maximalen specifischen Helligkeiten berechnen sich zu 10 bis 16 Kerzen pro Quadratmillimeter. Die Lebensdauer der Glühkörper beträgt bei einer mittleren Belastung von 1,35 Watt bei dünnen Stiften ca. 180 Stunden, bei dicken das Doppelte. Beim Vergleich der elektrolytischen Glühkörper mit den bisherigen elektrischen Beleuchtungsarten ergibt sich, dass erstere etwa halb so viel Energie wie die gewöhnlichen Glühlampen, aber ca. 20 Proc. mehr als grosse Bogenlampen consumiren. Dabei ist aber noch zu beachten, dass das unangenehme Flackern der Bogenlampen bei der Nernstlampe nicht vorhanden ist und dass die Glühkörper eine grössere Lebensdauer als die Kohlen der Bogenlampen besitzen. Für verschiedene wissenschaftliche Anwendungen (für Galvanometerablesungen, in der Spectralanalyse etc.) sind die elektrolytischen Glühlampen sehr geeignet.

Dr—

## Patentbericht.

**Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.**

**Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuereflüssige Elek-**

trolyse. (No. 117 358. Vom 22. August 1899 ab. Charles Ernest Acker in Niagara Falls (Niagara City, New York, V. St. A.).)  
*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch Behandlung von durch

feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legierungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen mit Dampf, dadurch gekennzeichnet, dass Dampf in ein beiderseitig mit dem zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälter communicirendes Canalsystem eingeleitet wird behufs Nutzbarmachung der lebendigen Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Circulation der geschmolzenen Legirung durch das Canalsystem und zur Oxydation des in der Legirung enthaltenen Alkalimetalles zu geschmolzenem, wasserfreiem Ätzalkali auf dem Wege durch das

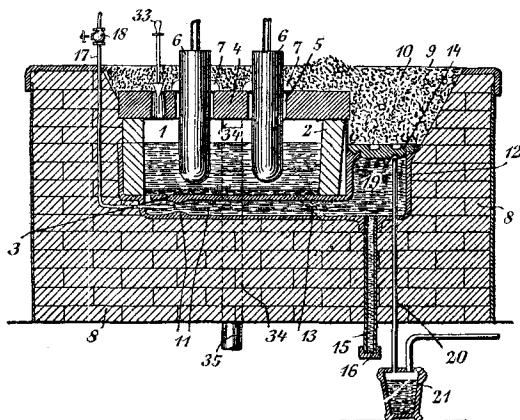
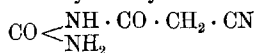


Fig. 1.

Canalsystem. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Theil des Canalsystems, in welchem die Oxydation des Alkalimetalles durch eingeblasenen Dampf stattfindet, in unmittelbarer Nachbarschaft des zur Erzeugung der Alkalimetalllegirung dienenden elektrolytischen Behälters angeordnet ist, um die bei der Verbindung von Alkalimetall und Sauerstoff frei werdende Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar zu machen. 3. Einrichtung (Fig. 1) zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Canal 11, in welchem die Bildung des Ätzalkalis stattfindet, unmittelbar unter der aus gut wärmeleitendem Material bestehenden Sohle des elektrolytischen Behälters 1 angeordnet ist, an seinem der Eintrittsstelle des Dampfes und der Mündung in dem elektrolytischen Behälter entgegengesetzten Ende in einen Scheidebehälter 12 mündet, in welchem sich das Ätzalkali von der Legirung scheidet und welcher durch Canäle 13 mit demjenigen Ende des elektrolytischen Behälters in Verbindung steht, welches dem Mündungsende des Canals 11 entgegengesetzt ist.

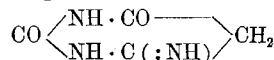
**Darstellung cyclischer Harnstoffe.** (No. 117 922. Vom 27. Februar 1900 ab. Dr. Wilhelm Traube in Berlin.)

Erhitzt man den Cyanacetylharnstoff

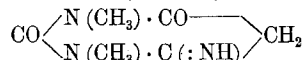


über seinen Schmelzpunkt oder behandelt ihn mit Säure, so geht er in kleiner Menge in eine isomere, cyclisch constituirte Verbindung über, die glatt entsteht bei der Einwirkung nicht zu verdünnter

Alkalien in der Kälte auf den Cyanacetylharnstoff. Es tritt hierbei die Cyangruppe mit der Amidogruppe in Reaction unter Ringschliessung, so dass dem neuen Körper die Formel:



zukommt. Der von Mulder bereits dargestellte Cyanacetyltrimethylharnstoff wird durch Alkalien ebenfalls leicht in eine isomere cyclische Verbindung, den Iminomalonyldimethylharnstoff

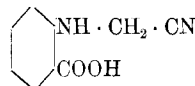


umgelagert. Die cyclischen Harnstoffe sollen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Derivaten des Purins dienen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine), gekennzeichnet durch die Behandlung des Cyanacetylharnstoffs oder der Cyanacetylalkylharnstoffe mit alkalischen Agentien.

**Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure** (Nitril der Phenylglycin-o-carbonsäure). (No. 117 924. Vom 5. December 1899 ab. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M.)

Es hat sich ergeben, dass sich die  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure



einfach und glatt herstellen lässt, wenn man Anthranilsäure in wässriger Lösung bez. Suspension mit Blausäure und Formaldehyd behandelt. Es ist dies um so auffallender, als nach v. Miller und Plöchl bei Anwendung wässriger Blausäure leicht höher moleculare Verbindungen entstehen. Das Verfahren ist von grosser praktischer Bedeutung, weil es danach gelingt, mit den einfachsten Mitteln, ohne Anwendung eines Überschusses der Componenten und ohne wasserfreie bez. hochprocentige wässrige Blausäure benutzen zu müssen, zwei Kohlenstoffatome an die Anthranilsäure anzulagern und auf diese Weise in glatter Reaction ein Säurenitril zu erhalten, welches in nächster Beziehung zu der technisch so wichtigen Glycincarbonsäure steht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure, darin bestehend, dass man Anthranilsäure bei Gegenwart von Wasser oder organischen Lösungsmitteln der gleichzeitigen oder successiven Einwirkung von Blausäure und Formaldehyd unterwirft.

**Darstellung von Anthrapurpurindiacetat.** (No. 117 730. Vom 21. Juni 1900 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Das Studium der natürlich vorkommenden Abführmittel, z. B. des Rhabarbers und der Aloe, hat gezeigt, dass die wirksamen Bestandtheile dieser Drogen die Glykoside gewisser Anthrachinonderivate sind. Bei der systematischen Bearbeitung der künstlich dargestellten Anthrachinonkörper, welche bezweckte, ähnlich wirkende Stoffe zu ermitteln, hat sich ergeben, dass im Besonderen das

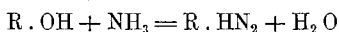
Anthrapurpurin als Purgans zu wirken vermag. Als zweckmässigste Form der Darreichung dieses Mittels, welches unverändert der starken Harnfärbung wegen nicht verwendbar ist, hat sich das Diacetat herausgestellt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von als Abführmittel verwendbarem Anthrapurpurindiacetat, darin bestehend, dass man Acetylierungsmittel auf Anthrapurpurin einwirken lässt.

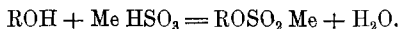
#### Umwandlung von Oxynaphtalinderivaten in die entsprechenden Amine. (No. 117471.)

Vom 14. November 1899 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

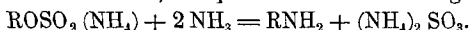
Die Darstellung aromatischer Amine aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen ist bisher in der Weise ausgeführt worden, dass man letztere mit möglichst concentrirtem oder gasförmigem Ammoniak erhitzte. Um das nach der Gleichung



entstehende Wasser zu binden, haben sich gewisse Zusätze, wie z. B. Chlorcalcium oder Chlorzink, häufig als vortheilhaft erwiesen. Trotzdem war, um eine einigermaassen befriedigende Ausbeute zu erhalten, eine verhältnissmässig sehr hohe Temperatur und im Zusammenhang damit sehr hoher Druck erforderlich. Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction bei Weitem glatter und bei bedeutend niedrigeren Temperaturen, ja sogar in einigen Fällen schon auf dem Wasserbade und im offenen Gefäss vor sich geht, wenn man die Überführung der Hydroxyl- in die Amidogruppe in Gegenwart einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak zweckmässig bei Gegenwart freien Ammoniaks ausführt. Auf diese Weise gelingt es leicht, Amine in technischem Maassstabe darzustellen, die bislang nur mit grossen Schwierigkeiten im Kleinen zu erhalten waren. Zugleich werden dieselben in einem bis jetzt nicht bekannten Zustande der Reinheit und in vorzüglichen Ausbeuten gewonnen; bei der Einwirkung von Ammonsulfit auf die Phenole entstehen zunächst Zwischenkörper, die sich gleichfalls und zwar besonders glatt bei Verwendung von Bisulfiten bilden, und als Ester der schwefligen Säure aufzufassen sind. Dieselben gehen dann unter der Einwirkung von Ammoniak sofort nach ihrer Entstehung in die Amine über. Dementsprechend lässt sich das Verfahren in zwei Phasen zerlegen: 1. Bildung der Phenolester aus Phenolen und Sulfiten, etwa entsprechend den Gleichungen:  $ROH + (NH_4)_2SO_3 = ROSO_2(NH_4) + NH_3 + H_2O$  bez.



2. Zerlegung der Phenolester durch Ammoniak in Amine und Sulfit, entsprechend der Gleichung:



Das geschilderte Verfahren hat sich als in sehr weitem Umfang anwendbar erwiesen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Umwandlung aromatischer Hydroxylverbindungen in die entsprechenden Amine, darin bestehend, dass man die Hydroxylverbindungen gleichzeitig oder nach einander mit Sulfiten und Ammoniak behandelt.

#### Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

**Darstellung von Disazofarbstoffen aus 1, 4-Naphtylendiamin - 2 - sulfosäure.** (No. 115 990; Zusatz zum Patente 102 160<sup>1)</sup>. Vom 13. September 1896 ab. Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester.)

In der Patentschrift 102 160 ist die Darstellung von Amidoazo- und einfachen Tetrazofarbstoffen aus der 1, 4-Naphtylendiamin - 2 - monosulfosäure beschrieben. Es hat sich nun ergeben, dass besonders werthvolle Farbstoffe entstehen, wenn die durch Kupplung der dort beschriebenen Amido-diazonaphtalinsulfosäure mit weiter diazotirbaren Amidonaphtolsulfosäuren gebildeten Amidoazofarbstoffe nochmals diazotirt bez. tetrazotirt und die so erhaltenen Diazo- bez. Tetrazokörper mit geeigneten Componenten combinirt werden. Besonders günstige Resultate sind bis jetzt mit der Amidonaphtolsulfosäure  $\gamma$  in Mittelstellung und mit m-Phenylendiamin bez. m-Toluyldiamin und Resorcin als Schlusscomponente erhalten worden. Die Farbstoffe (Disazo- und Trisazofarbstoffe) färben nicht nur Wolle im neutralen Bade, sondern auch ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade tiefschwarz; sie sind daher auch zum Einbadfärben gemischter Gewebe gut verwendbar.

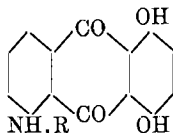
**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass der nach dem Verfahren des Hauptpatent — Anspruch 1 und 3 — aus der einseitig diazotirten 1, 4-Naphtylendiamin-2-monosulfosäure und  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure erhaltliche Amidoazofarbstoff hier weiter diazotirt und mit einem Molecül der folgenden Componenten combinirt wird: a) m-Phenylendiamin, b) m-Toluyldiamin, c) Resorcin. 2. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass der nach dem Verfahren des Hauptpatents — Anspruch 1 und 3 — aus der einseitig diazotirten 1, 4-Naphtylendiamin-2-monosulfosäure und  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure erhaltliche Amidoazofarbstoff hier unter Benutzung des im D. R. P. 64 389 beschriebenen Verfahrens tetrazotirt und mit 2 Molecülen der folgenden Componenten combinirt wird: a) m-Phenylendiamin, b) m-Toluyldiamin, c) Resorcin.

**Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.** (No. 116 867; Zusatz zum Patente 86 150. Vom 3. März 1900 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In dem Hauptpatente, sowie in mehreren Zusatzpatenten ist gezeigt, dass sich im Chinizarin die beiden Hydroxylgruppen successive durch Alkylaminreste ersetzen lassen unter Bildung von blauen bez. grünen Farbstoffen (Chinizarinblau, Chinizarin grün). Wendet man statt des Chinizarins Chlor- bez. Bromchinizarin an, so findet zunächst nicht ein Austausch der Hydroxylgruppen, sondern des Halogenatoms statt (s. Patent 114 199), und man gelangt zu Farbstoffen, welche nicht zur Gruppe des Chinizarin grüns gehören. Es wurde

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 285.

nun gefunden, dass, wenn man Amine auf  $\alpha$ -Nitrochinizarin (Patent 90 041) einwirken lässt, ebenfalls zunächst nicht eine Substitution der Hydroxylgruppen, sondern der anderen negativen Gruppe (der Nitrogruppe) stattfindet, unter Bildung neuer Producte von folgender Constitution:



welche ebenfalls nicht den Charakter des Chinizarinblaus bez. Chinizaringrüns zeigen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass das Nitrochinizarin mit aromatischen Aminen bei Wasserbadtemperatur erhitzt wird; die Reaction verläuft sehr glatt, ohne Anwendung von Condensationsmitteln. Bei der Behandlung mit Sulfurungsmitteln gehen die neuen Producte in werthvolle Farbstoffe über, die sowohl sauer- als auch beizenfärbende Eigenschaften besitzen. Die neuen Producte haben auch dadurch hohen technischen Werth, dass sie durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen Aminreste in werthvolle, grüne Farbstoffe übergehen. Die Sulfosäuren der Condensationsproducte von  $\alpha$ -Nitrochinizarin mit 1 Mol. Anilin, p-Toluidin, m-Xylidin bez.  $\alpha$ -Naphtylamin färben ungebeizte Wolle roth bis violett, chromirte Wolle blau bis blaugrün, hervorragend licht- und waschecht.

**Patentanspruch:** Neuerung im Verfahren des Patentes 86 150, darin bestehend, dass man an Stelle des im Verfahren des Anspruchs 2 verwendeten Chinizarins hier  $\alpha$ -Nitrochinizarin mit primären, aromatischen Aminen condensirt.

### Klasse 78: Sprengstoffe, sowie Sprengen mittels Explosivstoffen, Zündwaarenherstellung.

**Sprengmittel.** (No. 118 396. Vom 17. Februar 1899 ab. Alwin Zabel in Berlin.)

Tritt Wasserstoffsuperoxyd in statu nascendi oder in saurer bez. neutraler Lösung mit einem Metallcarbid, wie Baryum-, Calcium-, Magnesium- und Strontiumcarbid, zusammen, so entsteht Acetylen- und gleichzeitig activer Sauerstoff. Das Gasgemisch besitzt jedoch im Augenblicke des Entstehens eine sehr hohe Temperatur, so dass der active Sauerstoff sofort mit dem Acetylen in Reaction tritt und Entzündung mit Explosion hervorruft. Es ergibt sich daraus, dass man beide Substanzen mit einander nicht zusammenbringen darf, da die Reaction sofort beginnt. Man vermischt deshalb Baryumsuperoxyd innigst mit

Calciumcarbid. Diese Mischung ist gänzlich gefahrlos; die Auslösung derselben erfolgt erst durch Einwirkung einer verdünnten Säure, z. B. Schwefel- oder Salzsäure. Die beschriebene Mischung lässt sich sowohl für Sprenggeschosse, Granaten, wie Sprengpatronen für Berg- und Wegebau, sowie zur Füllung von Torpedos verwenden.

**Patentanspruch:** Sprengmittel, bestehend aus einem Gemisch von Baryumsuperoxyd oder einem sonstigen Superoxyd der alkalischen Erden und Calciumcarbid, bei welchem die durch Zugabe einer verdünnten Säure entwickelten und auf einander einwirkenden Acetylen- und Wasserstoffsuperoxydgase die Explosion hervorrufen.

### Klasse 85: Wasser, Wasserleitung und Canalisation.

**Reinigung von Abwässern.** (No. 118 497. Vom 11. November 1899 ab. Oscar Freysoldt in Stettin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Reinigung von Abwässern, insbesondere der städtischen Canalisationswässer, unter Anwendung eines zerstäubenden Luftstromes in luftabgeschlossenen Verdunstungskammern, dadurch gekennzeichnet, dass das in bekannter Weise vorgewärmte, von festen Sinkstoffen befreite und geklärte Abwasser, indem es unter Zerstäubung durch einen in Düsen eingeführten Luftstrom aus den Düsen tritt, einer erhöhten Zerstäubungswirkung dadurch unterworfen wird, dass es unmittelbar nach dem Zerstäuben durch den genannten Luftstrom einem weiteren zerstäubenden Luftstrom ausgesetzt wird, und zwar unter Gegeneinanderleiten je zweier dieser Zerstäubungsströme, zum Zweck der beschleunigten Zerlegung in die verdunstenden flüssigeren Bestandtheile und die nicht verdunstenden schlammigen Bestandtheile. 2. Zur Ausübung des unter 1. genannten Verfahrens eine Einrichtung, wonach das vorgereinigte Abwasser unter natürlichem Druck in die hohlen Wandungen einer Reihe beheizter Verdunstungskammern gelangt, in denen es aus düsenförmigen Vorkammern, die sich in über einander angeordneten, sich paarweise gegenüberstehenden Gruppen angeordnet befinden, unter der zerstäubenden Wirkung eines Druckmittels gegen einander trifft, welches in centralen Leitungen in diesen Vorkammern Zutritt, während gleichzeitig dieses Druckmittel (Pressluft) aus Nebenleitungen unterhalb der Düsenmündungen der Vorkammern austritt, wobei die Verdunstungskammern in zwei oder mehreren Gruppen über einander angeordnet sein können, zum Zweck, aus den Abflussleitungen der untersten Gruppe einen möglichst stark eingedickten Schlamm zu erhalten.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Tagesgeschichtliche und Handels- Rundschau.

**Berlin.** Nach Mittheilung des Staatssecretärs Freih. v. Thielmann im Reichstage ist der

Gesetzentwurf betr. die Besteuerung des Saccharins im Reichsschatzamt ausgearbeitet und wird demnächst dem Bundesrath zugehen. Die Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft in Radebeul hat durch eine Ein-