

schicht umgeben, wenn die Schwefelsäure Phosphorsäure enthält. Dr—

**G. Bodländer. Ueber die Chemie der Cuproverbindungen.** (Z. f. Elektroch. 8, 514.)

Cuproionen sind nicht, wie vielfach bisher angenommen wurde, zweiatomig, sondern einatomig, während in den Mercurverbindungen das Quecksilber zweiatomig ist. Dies entspricht auch den Stellungen der beiden Elemente im periodischen System. Cuprokupfer ist bei normaler Concentration der Ionen ein edleres Metall als Cuprikupfer (Entladungspotentiale —0,454 resp. —0,328 Volt), bei kleineren Concentrationen nähern sich die Entladungsspannungen, und wenn die Concentration für beide Ionen unter  $5 \cdot 10^{-5}$  sinkt, so wird Cuprikupfer edler als Cuprokupfer. Die Löslichkeit der Cuprohaloide nimmt mit fallender Entladungsspannung des Halogens ab, dagegen nimmt die Neigung der Cuprosalze, Complexe zu bilden, mit fallendem Entladungspotential zu. Dr—

**K. Elbs. Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids.** (Z. f. Elektroch. 8, 512.)

Versucht man entsprechend der Darstellung des Plumbisulfats durch Elektrolyse von Salzsäure

mit einer Bleianode das Plumbichlorid darzustellen, so erhält man statt dessen nur Bleichlorid. Verwendet man dagegen gleichzeitig eine Kohleanode und eine Bleianode nebeneinander, so bekommt man recht glatt eine Lösung von Plumbichlorid. Man führt der Kohleanode praktisch  $\frac{2}{5}$  des Gesamtstromes (Stromdichte 4 Amp./qdm) und der Bleianode  $\frac{3}{5}$  des Stromes (Stromdichte 3 Amp./qdm) zu. Das Plumbichlorid lässt sich aus der Lösung in Gestalt seiner Doppelsalze, z. B. durch Zusatz von Chlorammonium als  $(\text{NH}_4)_2 \text{PbCl}_6$  leicht isoliren. Dr—

**A. Hantzsch. Structuralisomerie bei Salzen.** (Z. f. Elektroch. 8, 484.)

Von der Cyanursäure kann man zwei Reihen von Salzen erwarten, entsprechend ihren tautomeren Formeln  $(\text{CN})_3(\text{OH})_3$  und  $(\text{CO})_3(\text{NH})_3$ . Diese sind jetzt durch Darstellung der Quecksilbersalze verwirklicht worden: fällt man Natriumcyanurat mit Mercurisalzen bei  $0^\circ$ , so entsteht das normale Salz (Hg am Sauerstoff), während bei  $100^\circ$  das Isosalz gebildet wird (Hg am Stickstoff). Nur das erstere wird durch Alkalien glatt in Quecksilberoxyd und Cyanurat gespalten, das andere wird nicht angegriffen. Dr—

## Patentbericht.

**Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.**

**Färben mit Alizarinfarbstoffen und ameisen-sauren Beizsalzen.** (No. 133 719. Vom 14. Juni 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Es war in der Alizarinfärberei schon lange das Bestreben, beim Färben der Baumwolle das bisher erforderliche Vorbeizen und Fixiren der Beize dadurch zu umgehen, dass man versuchte, die Beizsalze und vorzugsweise Salze organischer Säuren gleichzeitig mit den Farbstoffen dem Färbebade zuzusetzen und dann wie gewöhnlich zu färben. Diese Versuche waren bis jetzt nicht von Erfolg begleitet, indem die erhaltenen Ergebnisse von der Dissociationsfähigkeit der angewendeten Salze abhängen. Es wurde nun gefunden, dass die Salze der Ameisensäure sich dadurch auszeichnen, dass sie in Berührung mit der geölten Faser glatt in freie, sich leicht verflüchtigende Säure und in Metalloxydhydrat, das fast vollständig von der Faser fixirt wird, dissociiren.

**Patentspruch:** Verfahren zum Färben von vegetabilischen Fasern mit Alizarinfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Türkischroth in üblicher Weise präparierte Faser ohne besondere Beiz- und Fixioperationen in einem Bade, welches ausser den Farbstoffen die in Contact mit der geölten Faser glatt dissociirenden ameisen-sauren Salze von Aluminium, Chrom oder Eisen enthält, ausgefärbt wird.

**Färben von vegetabilischen Fasern mit Alizarinfarbstoffen und schwefligsauren**

**Beizsalzen.** (No. 128 997. Vom 22. Februar 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

In dem Patent 133 719 (siehe vorstehend) ist ein Verfahren beschrieben, welches die Herstellung von Alizarinfarblacken auf der pflanzlichen Faser unter Umgehung der Beiz- und Fixioperationen ermöglicht. Ähnliche, ja in vieler Hinsicht noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man an Stelle der ameisen-sauren Salze die schwefligsauren bez. sauren schwefligsauren Salze der Metalle der Eisengruppe: Aluminium, Eisen, Chrom (Sulfite, Bisulfite, Pyrosulfite) verwendet.

**Patentspruch:** Verfahren zum Färben von vegetabilischen Fasern mit Alizarinfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einem gut fixirten Ölgrund präparierte Waare in einem Bade, welches ausser den Farbstoffen und den zur Correctur des Wassers erforderlichen Zusätzen von Kalksalzen die zur Lackbildung nöthigen Beizen, Thonerde, Chrom oder Eisen als Sulfite, Bisulfite oder Pyrosulfite enthält, bei einer bis zum Kochen gesteigerten Temperatur ausgefärbt wird.

**Darstellung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampfschwarz.** (No. 134 559. Vom 4. April 1901 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das in den Färbereien und Zeugdruckereien bis jetzt hergestellte Oxydations- oder Dampfschwarz hat den Nachtheil, dass es leicht „vergrünt“. Es wurde nun gefunden, dass man durch Oxydation der primären, secundären oder tertiären Amido- oder Amidooxyderivate der Diphenylaminreihe auf

der Faser ein volles, tiefes Schwarz erhält, welches vollständig unvergrünlich ist und die Faser nicht angreift. Als besonders brauchbar haben sich erwiesen: das p-Amido-p-Oxydiphenyl- oder -phenyltolylamin, das Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylphenyltolylamin, das p-Amidodiphenylamin, das p-Amidomethylidiphenylamin, das Diamidodiphenylamin und das Dimethylidamidodiphenylamin.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampf-schwarz, darin bestehend, dass man die leicht oxydirbaren, primären, secundären oder tertiären Amido- oder Amidoxyderivate der Diphenylaminreihe oder deren Homologen auf der Faser im Färbe- oder Druckwege oxydirt.

**Erzielung von haltbarem Seidenglanz auf Pflanzenfasern.** (No. 184 449. Vom 25. Juni 1897 ab. Josef Schneider in Hrdly-Theresienstadt, Böhmen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erzielung von haltbarem Seidenglanz auf pflanzlichen Fasern, auch in Form von Garn oder Gewebe, bestehend in der Behandlung der mit Kali- oder Natronlauge zu mercerisierenden Fasern mit einem Benetzung- oder Fettlösungsmittel, wie Methyl- oder Äthylalkohol, Benzol und seinen Homologen, Anilinöl, Petroleum oder Terpentinol.

## Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.** (No. 133 713. Vom 23. Juli 1898 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es wurde gefunden, dass bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Platincontactverfahren die Höhe des erreichbaren Umsatzes unabhängig vom Druck ist und dass demgemäss eine Compression der Gase — selbst technischer Röstgase — in Wegfall kommen kann und dennoch eine nahezu quantitative Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid erzielt wird, wenn das Verfahren des Patentes 113 932<sup>1)</sup> unter Anwendung des in dem Patent 119 059<sup>2)</sup> beschriebenen Apparates zur Ausführung gelangt. Durch diesen Apparat wird erreicht, dass jedes Gastheilchen nothwendig durch eine bestimmte Menge Platincontactsubstanz passiren muss, ohne dass ihm die Möglichkeit gegeben ist, durch etwaige von Contactmasse nicht erfüllte Räume zu entweichen und sich dadurch der Reaction zu entziehen, während zugleich vermieden wird, dass durch die dauernde einseitige Stromrichtung der Gase die Contactmasse mit der Zeit zu einem dichten, wenig durchlässigen Pfropfen zusammen geschoben wird, vielmehr die einzelnen Contactschichten durch mechanische Anordnungen verhindert sind, einen Druck auf einander auszuüben, so dass die Summe der kleinen Widerstände beim Passiren der einzelnen Contactschichten schliesslich höchstens einen kleinen Bruchtheil des atmosphärischen Druckes beträgt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff bez. diese enthaltenden Gasgemischen gemäss dem Verfahren des Patentes 113 932, darin bestehend, dass letzteres Verfahren unter Anwendung des in dem Patent 119 059 beschriebenen Apparates ausgeführt wird, zu dem Zweck, den Wegfall einer besonderen Compression zu ermöglichen unter Erzielung einer annähernd quantitativen Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid.

**Absorption von Schwefelsäureanhydrid.** (No. 133 933. Vom 27. Februar 1901 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Erfinderin hat die höchst interessante Beobachtung gemacht, dass eine Schwefelsäure, die nicht weniger als 97 Proc. und nicht mehr als 99 Proc.  $H_2SO_4$  enthält, bei der Absorption von Schwefelsäureanhydrid ein ganz specifisches Verhalten zeigt. Die Absorption vollzieht sich nämlich bei Verwendung einer schwächeren Säure als 97 Proc. nur sehr langsam und unvollständig, weil hierbei Hydratdämpfe entstehen, die, einmal gebildet, selbst bei Vorlage einer grossen Reihe von Absorptionsgefässen nur äusserst schwer absorbirt werden. Verluste sind daher in diesem Falle unvermeidlich. Lässt man dagegen die Concentration über 99 Proc.  $H_2SO_4$  steigen, so tritt ebenfalls eine schnelle und glatte Absorption nicht ein, und es entweichen  $SO_3$ -Dämpfe, obgleich die absorbirende Säure noch kein freies  $SO_3$  enthält. Hält man indessen die Concentration gerade zwischen 97 und 99 Proc., am besten bei 98 Proc., so zeigen sich bei dem Austritt aus der Absorptionsflüssigkeit weder Hydrat- noch Anhydrid-dämpfe, und die Absorption erfolgt fast augenblicklich und so vollkommen, dass sie in einem einzigen Absorptionsapparat vorgenommen werden kann. Das Verfahren bietet noch einen anderen, nicht minder wichtigen Vortheil. Verwendet man nämlich zur Absorption der Anhydrid-dämpfe eine Schwefelsäure von einer immer gleichbleibenden Concentration von 97 bis 99 Proc., so gelingt es in einer Operation, nicht nur eine sofortige Absorption herbeizuführen, sondern gleichzeitig auch eine technisch eisenfreie, hochconcentrirte Schwefelsäure darzustellen, trotz Verwendung eiserner Apparate. Die durch die Verwendung einer Absorptionsschwefelsäure von 97 bis 99 Proc. bedingte rasche und absolute Absorption ermöglicht die Anwendung nur eines Absorptionsgefässes, macht sonach eine grosse und kostspielige Apparatur entbehrlich und vereinfacht die Überwachung des Betriebes ausserordentlich.

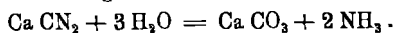
**Patentanspruch:** Verfahren zur glatten und continuirlichen Absorption von Schwefelsäureanhydrid, darin bestehend, dass man die Anhydrid-dämpfe mit einer Schwefelsäure in innige Berührung bringt, welche durch regulirbare Verdünnung dauernd bei der Concentration von 97 bis 99 Proc.  $H_2SO_4$  erhalten wird.

**Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamid-salzen.** (No. 134 289. Vom 25. November 1900 ab. Dr. Adolph Frank in Charlottenburg.)

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1037.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 422.

Vorliegende Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass Cyanamidsalze mittels Wasser bez. Wasserdampf in Ammoniak und Carbonate des Metalles der betreffenden Cyanamidsalze zerlegt werden, wobei gefunden wurde, dass auf diese Weise sämtlicher Stickstoff des Cyanamids in Ammoniak umgewandelt werden kann. Das Cyanamid, welches als Carbodiimid —  $C(NH)_2$  — aufzufassen ist, wird beim Erhitzen über seinen bei  $40^\circ C.$  liegenden Schmelzpunkt in das polymere Dicyanamid übergeführt, welches zum Theil gleich in Ammoniak und Melam zerfällt und beim Erhitzen mit Wasser auf  $160$  bis  $170^\circ C.$  in Kohlensäure, Ammoniak, Melanurensäure. Bei den Cyanamidsalzen, speciell bei der Calciumcyanamidverbindung ( $CaNCN$ ), tritt nach den Ermittlungen des Erfinders bei der Einwirkung von Wasser bez. Wasserdampf im Wesentlichen folgender Reactionsverlauf ein:



Dementsprechend kann man nach vorliegender Erfindung Ammoniak gewinnen, indem man Cyanamidsalze der Einwirkung von Wasserdampf bez. von Wasser bei höherer Temperatur event. unter Druck unterwirft. Das Verfahren hat den besonderen Vortheil, dass man auf solche Weise indirect den Luftstickstoff in Ammoniak überführen kann, weil man hierfür Cyanamidsalze mit Vortheil zu benutzen in der Lage ist, welche z. B. nach dem in der Patentschrift 108 971<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren erhältlich sind. Derartiges technisches Cyanamidsalz liefert hierbei seinen gesammten Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak; bei den Versuchen waren es 97 Proc. des Stickstoffs, welche als Ammoniak erhalten wurden.

**Patentsprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanamidsalze bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf bez. Wasser event. unter Druck unterwirft. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäss den Angaben der Patentschrift 108 971 erhältliche Reactionsmassen bei höherer Temperatur mit Wasserdampf bez. Wasser event. unter Druck behandelt.

**Gewinnung von o-Toluolsulfamid aus einem überschüssige p-Verbindung enthaltenen Gemische der beiden Toluolsulfamide.** (No. 133 919. Vom 7. Februar 1902 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das technische Toluolsulfamid besteht aus ca. 75 Proc. o- und 25 Proc. p-Amid. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol erhält man fast reines o-Amid und aus den Mutterlaugen ein Amid mit ca. 70 Proc. p- und 30 Proc. o-Verbindung, welche durch Krystallisation nicht mehr

zu trennen sind. Es wurde nun gefunden, dass eine Trennung der Mutterlaugenamide auf einfache und billige Weise nach dem vorliegenden Verfahren zu erreichen ist.

**Patentspruch:** Verfahren zur Gewinnung von o-Toluolsulfamid aus einem überschüssige p-Verbindung enthaltenen Gemische der beiden Toluolsulfamide, darin bestehend, dass man dieses Gemisch mit Chlorsulfonsäure behandelt, das entstandene o-Sulfochlorid dann durch Ausfrieren und Ausschleudern von dem grössten Theile der p-Verbindung befreit, das so erhaltene, jetzt überwiegend aus der o-Verbindung bestehende Gemisch durch Behandeln mit Ammoniak in ein entsprechendes Gemenge von Toluolsulfoamiden überführt und hieraus die o-Verbindung in üblicher Weise gewinnt.

**Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole.** (No. 133 896. Vom 17. Februar 1901 ab. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest in München.)

Das vorliegende Verfahren gestattet die Darstellung der tetraalkylierten Diamidobenzhydrole in ausserordentlich einfacher Weise und mit nahezu quantitativer Ausbeute.

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen aus den entsprechenden Diamidodiphenylmethanen, darin bestehend, dass man die letzteren bei Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels bei Gegenwart von Alkalien oder deren Salzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können.

### Klasse 38: Holzbearbeitung und -Conservirung.

**Imprägnirung von Holz, Torf und sonstigen vegetabilischen Faserstoffen.** (No. 134 178. Vom 19. August 1898 ab. Fritz Hasselmann in München-Nymphenburg.)

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Holz und anderen vegetabilischen Faserstoffen, um dieselben gegen die Einflüsse der Atmosphären sowie gegen die Einwirkung von Fäulniss und Moderpilzen unempfindlich zu machen unter gleichzeitiger Erreichung eines hohen Grades von Unverbrennlichkeit und unter Beibehaltung der Naturfarbe.

**Patentspruch:** Verfahren zur Imprägnirung von Holz, Torf u. s. w. durch Behandlung mit siedender Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Adlervitriol (etwa 1:30), der nach einiger Zeit Kainitlösung zugesetzt wird (etwa 1:40) und mehrstündiges Erhitzen auf  $135$  bis  $140^\circ C.$  bei ca.  $2\frac{1}{2}$  bis  $3$  Atmosphären Druck.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 145.