

Die Verfasser glauben ein gewisses Verhältniss zwischen den Zahlen für die Halogene einerseits, und jenen für Schwefel, Selen und Tellur anderseits wahrnehmen zu können, doch differiren die als einander gleich angenommenen Zahlen zuweilen um  $10^{\circ}$  bis  $13^{\circ}$ .

Zwei weitere, an diesem Abende vorgetragene Mittheilungen, über das trockne Kupferzinkpaar von Gladstone und Tribe und über Beiträge zur Kenntniß der Stärke von Brown und Heron lasse ich, da ich dieselben nicht zu sehr abkürzen will, für meinen nächsten Brief.

#### 340. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. Dupré und C. N. Hake in Stassfurt. Verfahren zur Entfernung des Chlormagnesiums aus Kainit. (D. P. No. 6053, v. 9. November 1879.) Das Verfahren besteht in dem Zusatze einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Magnesium zu dem Mahlgute des Kainits ( $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$ ), wie es von den Bergwerken zu Düngezwecken geliefert zu werden pflegt. Es geht sofort Chlormagnesium und dann Chlornatrium in Lösung und zwar so vollständig, dass reiner Schönit resultirt. Das Verfahren kann heiss oder kalt ausgeführt werden:

a) Eine heisse, gesättigte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, deren Gehalt von der Menge an  $MgCl_2$  im Kainit abhängig gemacht werden muss, wird mit Kainit versetzt, der sich vollständig auflöst. Aus dieser Lauge krystallisiert beim langsamem Erkalten das Doppelsalz:  $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$  in schönen grossen Krystallen aus, die durch Abspritzen mit Wasser von adhäsirender Lauge befreit werden. Die Ausbeute beträgt  $\frac{2}{3}$  des Gehaltes an schwefelsaurem Kalium im angewendeten Kainit. Da durch das Auflösen des Chlormagnesiums in der Lauge von schwefelsaurem Magnesium ein Theil des gelösten Bittersalzes sich niederschlägt, so kann beim völligen Abkühlen der Lauge diese Ausscheidung von Bittersalz eine Verunreinigung ergeben, deren Eintreten durch Ablassen der Lauge in lauwarmem Zustande oder durch Verdünnung der heissen Lösung verhindert werden soll.

b) Zu einer fein gemahlenen Menge Kainit wird kalte Lauge von schwefelsaurem Magnesium gefügt und die ganze Masse gerührt. Sehr bald sind Chlormagnesium und Chlornatrium ausgezogen, und es bleibt ein Rückstand, der auch hier bei nur  $\frac{1}{3}$  Verlust des ursprünglichen Gehaltes an Kaliumsulfat im Kainit die Verbindung  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  als Krystallmehl enthält, gemischt mit mehr oder weniger Bittersalz je nach Concentration der angewendeten Lauge.

Das nach a) oder b) erhaltene Product ist fertig zur Darstellung von Sulfat nach den bekannten Methoden; vorzugsweise eignet sich dazu das nach b) gewonnene, die Mutterlaugen können zum Zwecke der Gewinnung des Chlorkaliums und Bittersalzes weiter zu gute gemacht werden, oder sie dienen als Material für die Umsetzung zu Glaubersalz, das auf bekannte Weise in der Winterkälte direct erzeugt werden kann.

Ernst Lauenstein in Mittweida. Darstellung von phosphorsaurem Kalk und Thonerde aus allen eisen- und thonerdehaltigen Phosphuten und Koproolithen, sowie Verwendungswise des hierbei erhaltenen Eisen- und Thonerdephosphats zur Darstellung von Natriumphosphat. (D. P. No. 6127, v. 13. September 1878.) Um den Eisen- und Thonerdegehalt der daran reichen Phosphorite, welcher das Zurückgehen der Superphosphate veranlasst, zu entfernen, schlägt Erfinder das folgende Verfahren ein:

Die Phosphorite werden zunächst mit 33 procentiger Salzsäure ausgelaugt, welcher Process schliesslich durch Einwirkung von Dampf unterstützt wird. In der Lauge sind gelöst die Phosphate von Eisen, Thonerde und Kalk. Um die beiden ersten Stoffe zu entfernen, wird die Salzsäure vorsichtig mit der bestimmten Menge Kalk abgestumpft. Eisen- und Thonerdephosphat werden aber, um einen Verlust an Calciumphosphat zu vermeiden, nicht bis auf die letzten Spuren ausgefällt. Die abfiltrirte Lauge nebst dem Waschwasser wird mit mehr Kalkmilch versetzt. Der Niederschlag von phosphorsaurem Kalk mit geringen Spuren von Eisen- und Thonerdephosphat wird gewaschen, getrocknet und calcinirt.

Der erste Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat wird getrocknet und zu feinem Pulver gemahlen. Das Pulver wird in eine concentrirte, aus Soda und Aetzkalk hergestellte Natronlauge gebracht, so dass dessen Gewicht demjenigen der calcinirten Soda und  $\frac{1}{2}$  des Aetzkalks entspricht. Das Gefäss ist hermetisch verschliessbar und wird mehrere Stunden lang erhitzt. Das Eisenphosphat wird sehr bald, das Thonerdephosphat selbst bei Gegenwart von Kalk und unter Druck nur unvollkommen zersetzt. Die gefällten Hydrate verlieren bei längerem Erhitzen Wasser, werden körniger und leicht filtrirbar. Die Lösung wird bis zur Krystallisation des Natriumphosphats verdampft. Das unzersetzte Thonerdephosphat bleibt in der Mutterlauge. Man gewinnt 90 pCt. der im Niederschlag vorhanden gewesenen Phosphorsäure als Natriumphosphat.

Thomas Heskin in Preston. Darstellung von Magnesium. (Engl. P. No. 2658, v. 3. Juli 1878.) Der Erfinder leitet durch geschmolzenes Chlormagnesium Wasserstoff und Kohlenoxyd für sich oder in Gemeinschaft. Diese Gase — Generatorgase — sollen auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Dampf auf glühende

Koblen erzeugt werden. (Dem Erfinder ist es wohl unbekannt geblieben, dass Magnesium Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohle zersetzt.)

E. Meyer in Köpenick. Verfahren zur Herstellung von Mischungen für Zwecke des Formgusses, der Verkittung und des Anstriches mittelst Flussspathes oder Kryoliths und Wasserglaslösung. (D. P. No. 6083, vom 12. September 1877.) Es ist dies eine Verbesserung des ursprünglich von Walz und Kreittmayr herührenden Verfahrens, welches im wesentlichen darin besteht, dass Wasserglas und Fluor- oder Kieselfluorverbindungen zusammen oder nach einander auf den betreffenden Stellen aufgetragen werden. Hr. E. Meyer mischt nun Flussspath- oder Kryolithpulver den zu behandelnden porösen Stoffen bei deren Verarbeitung von vornherein bei und behandelt die fertigen Gegenstände alsdann mit Wasserglaslösung, wodurch die Verkittung bis tief ins Innere hinein stattfindet. Das Verfahren ist für die mannigfachsten Zwecke anwendbar.

Ch. A. Burghard, Th. Rowlay und A. C. Salomonson in London. Nutzbarmachung der Abfälle von gebrauchten vulcanisierten Kauschukwaaren. (Engl. P. No. 2340, vom 12. Juni 1878.) Die Abfälle werden mit Salzsäure in der Wärme behandelt, um Webstoffe und dergl. zu zerstören und Zink u. s. w. in Lösung zu bringen. Der so gereinigte Kautschuk wird dann in Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Benzol und dergl. unter Anwendung von Wärme gelöst und die Lösung abgedampft. Ist Leinöl angewendet worden, so folgt Behandlung mit Alkali. Dann wird der Kautschuk wieder vulcanisiert. Aus der Säurelösung werden Zink, Kalk, Blei als Carbonate gefällt und der Niederschlag wird geschlämmt, um ein verhältnismässig reines Zinkcarbonat zu erhalten.

Sudheim und Köppen in Cassel. Verfahren zur Herstellung giftfreier, auf jeder Reibfläche entzündbarer und gefahrloser Zündhölzer. (D. P. No. 6051, vom 22. September 1878.) Zur Herstellung der Zündmasse wird chlorsaures Kali (6 Thl.) mit der Hälfte seines Gewichtes an plastischem Thon (3 Thl.) unter Wasserzusatz zerrieben und gemischt. Darauf giebt man Mennige (2 Thl.) zu und Leimlösung ( $\frac{3}{4}$  bis 1 Thl. Leim) endlich Glaspulver (3 Thl.) und zuletzt rothen Phosphor (1 Thl.)

Durch Anwendung des Thones, und da die Auftragung der Zündmasse auf ungefettetes Holz geschieht, gebraucht man kaum die Hälfte des gewöhnlich angewendeten Bindemittels.

Die Köpfchen, die schon innerhalb einer Stunde ohne Anwendung von Wärme trocken sind, werden dann mit einer Schutz- und Uebertragungsmasse überzogen.

Letztere besteht aus einem Gemisch von Sandarakharz (2 Thl.), Stearin (10 Thl.) und Naphthalin (1 Thl.), welches in heissem Wasser flüssig erhalten wird.

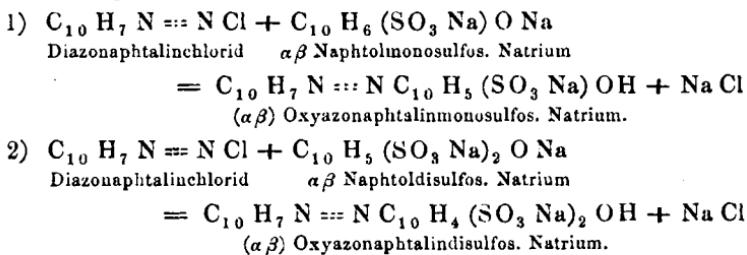
Statt Naphtalin werden auch Naphtalin in Verbindung mit Schwefel, sowie dessen Nitroverbindungen und andere Derivate benutzt.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Mannheim. Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfo-säuren der Oxyazonaphtaline). (D. P. No. 5411, vom 12. März 1878.) Erste Methode. Naphtylamin wird in bekannter Weise durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und eines der beiden isomeren Naphtole werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die aus salzsäurem Naphtylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphthalinchlorids in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphtols nach und nach einträgt, bis die Fällung nicht mehr zunimmt.   

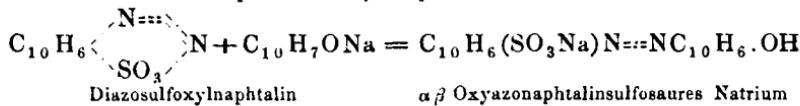
$$C_{10}H_7N \equiv NCl + C_{10}H_7OK \rightarrow C_{10}H_7N \equiv NC_{10}H_6(OH) + KCl$$
 Diazonaphthalinchlorid ( $\alpha\beta$ ) Naphtolkalium ( $\alpha\beta$ ) Oxyazonaphtalin Chlorkalium.

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 p.Ct. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in seine Sulfosäure übergeführt. Man wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um.

Zweite Methode. Die Auflösung des Diazonaphthalinchlorids wird in eine kalte und stark alkalische Auflösung der Naphtolmono- oder -disulfosäuren eingetragen, bis keine fernere Farbstoffbildung erkennbar ist. Die alkalische Mischung wird schliesslich angesäuert und der Niederschlag in das Natronsalz der Oxyazonaphthalinsulfosäuren übergeführt.



Dritte Methode. Die Sulfosäuren des Naphtylamins werden in ihre entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molekülen mit  $\alpha$ -Naphtol oder  $\beta$ -Naphtol combinirt.



Die entstehenden Oxyazonaphthalinsulfosäuren zeigen ähnliche Löslichkeitsunterschiede, wie die verschiedenen Naphtylaminsulfosäuren (die Naphtionsäure Piria's ist sehr schwer löslich). Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffes sind mit

$\beta$ -Naphtol und der Naphtionsäure oder den schwerlöslichen Naphtylaminsulfosäuren erzielt worden. Als Beispiele wird angeführt:

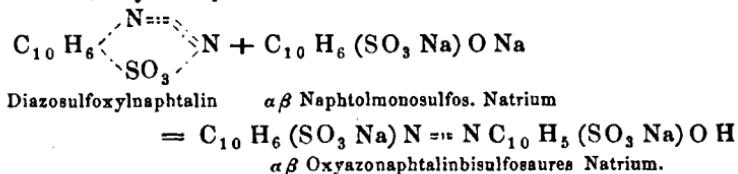
1 Gewichtsteil Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von  
 2 - - concentrirter Schwefelsäure und  
 1 - - rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, die entstandene Lösung bis zur völligen Umwandlung des Nitronapthalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Lösung der Nitronapthalinsulfosäuren wird in bekannter Weise durch Eisen reducirt, und die Mischung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren in deren Kalksalze übergeführt.

Die schwerlösliche Modification der Naphtylaminsulfosäuren wird durch Salzsäurezusatz und Filtration von den leicht löslichen Sulfosäuren getrennt.

Die schwerlösliche Sulfosäure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwerlösliche Diazoverbindung übergeführt und letztere in kleinen Anteilen in eine kalte und bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende  $\beta$ -Naphtollösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt.

Das dunkelrote Natronsalz der  $\beta$ -Oxyazonaphtalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der aus Naphtylamin dargestellten Naphtylaminsulfosäuren.

Vierte Methode. Die Naphtylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit gleichen Molekülen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Auf diesem Wege entstehen die Bisulfosäuren der Oxyazonaphtaline.



Fünfte Methode. Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins:

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{N C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$ , welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe an sich tragen.

Oliver Sarony in Scarborough und J. R. Johnson in London. Fabrikation von Pigmentpapier. (Engl. P. No. 2631, vom 1. Juli 1878.) Die Schwierigkeiten, welche sich der Herstellung eines ganz gleichmässigen Pigmentpapiers für das photographische Kohleverfahren entgegenstellen, beruhen besonders auf dem Umstande, dass die Gelatine bei wiederholtem Auflösen an Gelatinirungsvermögen einbüsst, indem

sich jedesmal ein löslicher, nicht gelatinirender Körper bildet. Die Erf. verarbeiten nun die Gelatine, wenn dieselbe nach der Abscheidung aus den Thierstoffen zum ersten Mal in Lösung ist. Von der ursprünglichen Lösung wird eine bestimmte Menge zur Trockne gebracht, um den Gehalt an fester Gelatine zu bestimmen. Ferner wird eine andere gewogene Portion auf eine Gasplatte ausgegossen, und das gelatinirte Häutchen wird anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen. Nachdem der nicht gelatinirende, lösliche Körper ausgewaschen ist, wird das Gewicht der zurückbleibenden Gelatine bestimmt. Wenn so das Verhältniss der in kaltem Wasser löslichen zu der wirklichen Gelatine festgestellt ist, wird der ursprünglichen Menge so viel Zucker hinzugesetzt, dass dessen Menge plus der „löslichen Gelatine“ die Hälfte des Gewichtes der „wirklichen Gelatine“ ausmacht. Mit dieser Masse wird nun für je 25 Pfd. wirkliche Gelatine 1 Pfd. chinesischer Tusche oder eine entsprechende Menge eines anderen Färbekörpers innigst vermischt.

Herm. Goldenberg in Wiesbaden. Verfahren zur Gewinnung des Kaliums als Kalihydrat bei der Verarbeitung des Weinsteins auf Weinsteinsäure. (D. P. No. 6309, vom 3. October 1878.) Während bisher Weinstein nur durch grossen Ueberschuss von Kalk zerstetzt wurde und der dabei erhaltene weinsaure Kalk, der sich nur in der Wärme aus der Kalilauge in gallertartigem Zustande abscheidet, wegen seiner Unfiltrirbarkeit nicht gewonnen werden konnte, giebt der Erf. eine einfache Methode an, welche ohne Anwendung von Druck und Temperaturerhöhung eine filtrirbare Masse liefert.

226 Gewichtsttheile neutrales, weinsaures Kalium werden in der 8fachen Menge Wasser gelöst und mit 112 Gewichth. Aetzkalk, in 16 Gewichth. Wasser gelöscht, bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Es fällt sofort die grössere Menge weinsaurer Kalk (mit 2 Ca im Molekül) als pulverige, leicht filtrirbare Masse nieder. Nach der Filtration werden die noch in Lösung befindlichen geringen Mengen von weinsaurem Kalk durch Erwärmen in flockiger Form abgeschieden.

Carl Bögel in Brieg hat gefunden, dass wasserfreies Glycerin sich sehr gut zur Reinigung und Elution von Zucker und Zuckerkalk eignet, da es Alkalien, alkalische Erden, Farbstoffe und organische Verbindungen in reichlicher Menge löst, Zucker und Zuckerkalk aber nicht. Nach dem Verfahren, das Hr. Bögel hierauf gegründet hat, wird Rohzucker oder aus Melasse abgeschiedener Zuckerkalk in geschlossenen Gefässen mit Glycerin erwärmt, welches einige Male erneuert wird. Nach dem Ablaufenlassen, Filtriren oder Abcentrifugiren des Glycerins wird der Rohzucker mit Alkohol ausgewaschen. Zuckerkalk kann mittelst heissen Wassers von den letzten Spuren Glycerin befreit werden. Dies Verfahren eignet sich nicht allein zur Ausführung im Grossen, sondern auch zu der Bestimmung des Raffinations-

werthes von Zucker und Zuckerkalk. (D. P. No. 6203, vom 8. November 1878.)

A. Hugentobler in London. Präservirung von Fleisch. (Engl. P. No. 2699, vom 5. Juli 1878.) Eine Verbesserung des Engl. P. No. 3454 vom 20. December 1871 (s. diese Berichte V, 736), welche darin besteht, dass das Fleisch in den Fässern mit einer stets gesättigten Lösung von Natriumacetat in Berührung bleibt, indem der anfangs angewendeten gesättigten Lösung noch eine weitere Menge des Salzes in Pulverform hinzugesetzt wird.

Hartley Kenyon in Warrington ersetzt nach seinem Engl. P. No. 2662, vom 3. Juli 1878 zum Zweck der Gasreinigung die Laming'sche Masse durch Sägemehl, das mit 75 prozentiger Chlorzinklösung durchtränkt ist. Die chemischen Erörterungen, nach welchen Chlorammonium und Zinkammoniat (sic!) gewonnen werden sollen, übergehen wir. Statt Chlorzink soll auch Chlormagnesium angewendet werden.

Gust. Val. Alsing in Bradford. Reinigung von Cloakenwässern. (Engl. P. No. 2644, vom 2. Juli 1878.) Dieselben werden zunächst mit schwefliger Säure versetzt, durch verschiedene Behälter geleitet und dann mit Thon vermischt. Darauf werden sie durch Filtration über Coke noch weiter gereinigt. Der mit Schlamm vermischt Thon soll zu Töpferwaaren verarbeitet und die beim Brennen sich entwickelnden ammoniakalischen Dämpfe nutzbar gemacht werden.

E. J. M. Cetti in London stellt Thermometerröhren u. dgl. in einem Verfahren mit der Emailoberfläche, auf der die Theilung angebracht wird, her. Nähere Angaben über das Verfahren sind nicht mitgetheilt. (Engl. P. No. 2630, vom 1. Juli 1878.)