

Öffentlichkeit zu übergeben. Ich muss hier aber wieder ausdrücklich hervorheben, dass diese Patentanmeldung nur einen Anspruch auf ein Verfahren zur Darstellung des Anthranilsäuremethylesters enthält und darin von dem Vorkommen und Nachweis dieses Körpers im Neroliöle mit keinem Worte die Rede ist, folglich auch keine Arbeit vorstellt, aus der die Herren Erdmann die Priorität einer wissenschaftlichen Mittheilung über das Vorkommen und den Nachweis dieses Esters im Neroliöle herleiten könnten.

Die spätere Patentanmeldung der Herren Erdmann E 5958, die einzige, worin von dem Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöle gesprochen wird, ist aber erst, was Herr E. Erdmann verschweigt, am 5. Juli 1900 öffentlich ausgelegt worden, mithin 15 Monate später als meine erste Publication.

Es ergibt sich also, dass sämtliche Arbeiten der Herren Erdmann über diesen Gegenstand später an die Öffentlichkeit gelangt sind

als die meinigen und somit meine Priorität der wissenschaftlichen Mittheilung von dem Vorkommen und Nachweis des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöle ganz ausser Frage steht.

Aber auch die Priorität der Entdeckung des Esters im Neroliöle ist sowohl durch die bereits im Februar 1895 durch einen Notar beglaubigte Niederlegung meiner Arbeit sicher gestellt als auch durch die Thatsache, dass seit jenem Jahre der synthetische Ester von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig als „künstliches Neroliöl“ in den Handel gebracht wird.

Damals hatten die Herren Erdmann noch keine Ahnung von der Existenz dieses Esters in ätherischen Ölen.

Ich bemerke zum Schluss, dass ich von den ganz aussichtslosen Bemühungen des Herrn Erdmann, mir die Priorität in dieser Sache streitig zu machen, in dieser Zeitschrift keine Notiz mehr nehmen werde.

Leipzig, 28. Aug. 1900.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

#### Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

(No. 113 933. Vom 22. Juli 1898 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus  $\text{SO}_2$  und O nach dem sogen. Contactverfahren wird nach den vorhandenen Litteraturangaben sehr bedeutend erleichtert, wenn beide Gase oder doch wenigstens eines derselben in reinem Zustande vorhanden sind. Es hat indess nicht an Bemühungen gefehlt, wesentlich schwächere Gasgemische zu verwenden, wie sie in den Kiesofenröstgasen vorliegen. Soweit es sich dabei um die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid als solchem oder in Form rauchender Säure handelte, sind seither schon Erfolge erzielt worden. Sobald es sich aber um das Problem handelte, „den Bleikammerprocess durch einen vermeintlich einfacheren und billigeren“ zu ersetzen behufs Darstellung gewöhnlicher Schwefelsäure, nahmen alle seitherigen Versuche ein ungünstiges Ende. Es lag dies einerseits an der „zu langsamen und unvollkommenen Reaction“ in den Contactkammern, andererseits aber auch an deren zu schnellem Verderb sowohl in Bezug auf Material als Contactmasse. Die schädliche Einwirkung der Verunreinigungen äussert sich in verschiedener Weise. Zunächst wirken die staubförmigen Beimengungen wie Eisenoxyd und Quarzstaub, falls diese bis in die Contactmasse gelangen, auf letztere nachtheilig ein. Weiter greift die aus dem in den Röstgasen stets vorhandenen  $\text{SO}_3$  und Feuchtigkeit sich bildende starke Schwefelsäure die bleiernen und eisernen Theile der Apparate an unter gleichzeitiger Bildung von Arsenwasserstoff und bereitet zugleich Schwierigkeiten in den maschinellen, zur Fortbewegung dieser Gase dienenden Einrichtungen.

Ferner sind die vorhandenen Nebel von Schwefelsäurehydrat, die sich bei der Abkühlung überaus schwierig niederschlagen, und von etwa unverbranntem sublimirtem Schwefel deswegen sehr schädlich, weil sie als Träger von staubförmigen Verunreinigungen und Sublimaten, zumal Arsenverbindungen, dienen, welche infolge dessen nur äusserst schwierig entfernt werden können und die chemische Wirkung der Contactmasse in höchst nachtheiliger Weise beeinflussen. Es ist nun gelungen, ein eigenartiges chemisches und mechanisches Reinigungsverfahren aufzufinden, durch welches alle Schädlichkeiten beseitigt werden, und welches in Verbindung mit dem Contactverfahren ein neues Schwefelsäureverfahren darstellt, das dem des alten Kammerprocesses für schwache Säuren mindestens gleichwerthig, für starke jedoch weitaus überlegen ist. Dieses Reinigungsverfahren besteht in seinen Hauptzügen darin, dass man die heissen Gase unter Vermeidung der Bildung von Arsenwasserstoff abkühlt und einem besonders intensiven Waschprocess bis zu der durch besondere Endreactionen zu controlirenden völligen Entfernung der staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffe unterwirft. Diese intensive Waschung kann dadurch erfolgen, dass man an Stelle des Kaminzugs Maschinenkraft zur zwangsläufigen Bewegung der Gase verwendet und sie entweder zwingt, eine Reihe von Flüssigkeitswiderständen zu überwinden, oder dadurch, dass man gleichfalls mittels Maschinenkraft die Waschflüssigkeit in heftige Bewegung setzt und die Gase darüber leitet. Die zweckmässigste Ausführungsform des vorliegenden Reinigungsverfahrens besteht in der Reinigung der Gase durch Durchmischen, Behandeln mit Wasserdampf, Kühlen in vorbesprochener Weise und intensives Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure bis zur erwähnten Endreaction. Vor der Einführung der Gase in den Contactapparat werden sie dann, wenn erforderlich, wieder getrocknet und vorgeheizt.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus unreinen, technischen, schweflige Säure enthaltenden Gasgemischen, wie sie bei der Abröstung von Schwefelerzen oder beim Verbrennen von rohem Schwefel oder sonstwie entstehen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Contactverfahren combinirt mit einem vorausgehenden Reinigungsverfahren, welches darin besteht, dass man das heisse Gasgemisch abkühlt (zweckmässig durch Vorkühlung in Leitungen und Hauptkühlung in Kühlapparaten) und einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprocess so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen, ergibt. 2. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus unreinen Gasgemischen nach dem Contactverfahren wie in Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst die heissen Gase mittels eines Gas- oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten Schwefel vollkommen verbrennt, die in den heissen Gasen enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch die harten Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung von schädlichen Wasserstoffverbindungen verhindert, dann die Gase abkühlt und hierauf einem durch maschinelle Bewegung bewirkten Waschprocess mit Wasser oder Schwefelsäure bis zum Eintritt der in Anspruch 1. genannten Endreaction unterwirft.

**Darstellung von Calciumcarbid.** (No. 113674. Vom 5. Januar 1898 ab. Julius Leede in Chicago.)

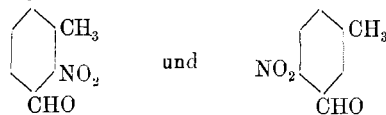
Das Verfahren beruht darauf, dass man die Kohle in eine ganz besonders fein vertheilte Form und eine ganz besonders innige Mischung mit dem Kalk bringt und gleichzeitig ein gut leitendes Zwischenproduct vorher herstellt, bevor man zur eigentlichen Darstellung des Calciumcarbides schreitet.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch von Kalk mit schweren Kohlenwasserstoffen, wie Pech, Asphalt oder dergl., zunächst bis zur Verkokung erhitzt und das entstandene Zwischenproduct sodann dem Einflusse einer zur Calciumcarbidgebildung genügenden Temperatur ausgesetzt wird.

**Isolirung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer Nitro-m-toluylaldehyde aus dem durch Nitrirung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl.** (No. 113604. Vom 6. December 1898 ab. Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon.)

Durch Versuche ist festgestellt worden, dass bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd ein Öl erhalten wird, das mindestens drei Nitrotoluylaldehyde enthält. Von diesen können aber nur die zwei Verbindungen zur Indigobildung geeignet sein, bei

denen sich die Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe befindet, nämlich:



Das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren liefert zwei in methylierten Indigo überführbare Aldehyde, von denen der eine bei 44°, der andere bei 64° schmilzt. Dieselben werden durch Destillation des bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öls unter vermindertem Drucke erhalten. Unter 2 mm Druck geht alles zwischen 135° und 145° über; die ersten zwei Drittel des Destillats, auf 0° abgekühlt, lassen einen Nitrotoluylaldehyd auskristallisiren, der nach Abfiltriren im Vacuum bei 0° und Umkristallisiren bei 64° schmilzt. Das letzte Drittel, ebenfalls auf 0° abgekühlt, giebt den in gelben Nadeln krystallisirenden Aldehyd vom Schmelzpunkt 43 bis 44° C. Beide Aldehyde liefern jeder für sich mit Leichtigkeit einen Indigo in sehr reiner Nuance, von denen der eine grün- und der andere rothstichig ist.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Isolirung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer Nitro-m-toluylaldehyde (Schmp. 64° und 44°) aus dem durch Nitrirung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl, gekennzeichnet durch die fractionirte Destillation bei vermindertem Druck.

**Ueberführung von Schlempe- und ähnlichen Gasen in Cyanverbindungen gemäss Patent 86 913.** (No. 113530. Vom 20. August 1899 ab. Dr. Julius Bueb in Dessau.)

Die vorliegende Erfindung beruht auf dem in der Patentschrift 86 913 niedergelegten Gedanken, die in der Melasseentzuckerung und Brennerei als Endproduct auftretende Schlempe dadurch nutzfähiger zu machen, dass man sie unter Beseitigung des üblen Geruchs der Schlempegase unter Luftabschluss zur Verkohlung bringt und die hierbei auftretenden flüchtigen stickstoffhaltigen Destillationsproducte soweit erhitzt, dass dadurch die Bildung von Cyanverbindungen veranlasst wird. Bei dem bisherigen Verfahren wurden die gebildeten Gase in der Weise cyanisirt, dass man sie von aussen erhitzte enge Canäle passiren liess. Dies hatte einestheils den Nachtheil, dass man, um eine vollständige Ausbeute zu gewinnen, die Gase einen sehr langen Weg durch die engen Canäle machen lassen musste, andertheils aber bei dem starken Erhitzen der Gase letztere feste, kohlehaltige Niederschläge zurückliessen, welche nach verhältnissmässig kurzer Zeit die Canäle derart verengten, dass sie unbrauchbar wurden. Die vorliegende Erfindung hilft diesen Missständen ab. Sie gestattet nicht nur die Verwendung compacterer Apparate, sondern auch eine wesentliche Ersparniss an Brennmaterial und ausserdem eine kräftigere Einwirkung der Hitze auf die zu cyanisirenden Gase. Bei Ausführung des Verfahrens wird das Regenerativsystem zur Anwendung gebracht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Überführung von Schlempe- und ähnlichen Gasen in Cyanver-

bindungen gemäss Patent 86 913 unter directer Nutzbarmachung der hierbei sich ergebenden festen Ablagerungen derart, dass man die Gase durch feuerbeständige Contactkörper (Chamotte u. dergl.) leitet, welche durch directes Feuer auf Reactions-temperatur erhitzt wurden, dann, wenn sich aus den passirenden Gasen feste, kohlenstoffhaltige Producte auf den Contactkörpern niedergeschlagen und die letzteren ganz überzogen haben, den Gaszufluss nach diesem Ofen abstellt und nach einem zweiten frisch vorgeheizten leitet, worauf man den ersten Ofen durch directes Feuer von neuem heizt, wobei der kohlenstoffhaltige Überzug der Contactkörper verbrennt und dadurch das Erhitzen der Contactstellen wesentlich befördert.

#### Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern.

(No. 113 383. Zusatz zum Patente 104 281<sup>1)</sup> vom 18. September 1898. Dr. Wilhelm Beckers in Kempen a. Rh.)

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Milchsäure aus den Abwässern der Conserven-, insbesondere Sauerkrautfabrikation, welches darin besteht, dass man die Abwässer neutralisirt und nachher eindampft. Dieses Verfahren kann dadurch vereinfacht werden, dass als Ersatz für das Eindampfen eine rein chemische Isolirung der Milchsäure erzielt wird. Ein hierfür besonders geeignetes Salz ist das Zinnchlorür, welches entweder vor oder nach der Neutralisation der Abwässer zur Anwendung gelangt. Die hierbei erzielte Wirkung besteht darin, dass die Milchsäure in Form eines unlöslichen oder zu mindest schwer löslichen Niederschlages erhalten wird.

*Patentansprüche:* 1. Abänderung des durch Patent 104 281 geschützten Verfahrens zur Unschädlichmachung der Abwässer und zur Gewinnung von Milchsäure aus denselben, darin bestehend, dass die Abwässer, statt eingedampft, einer rein chemischen Behandlung unterzogen werden, wobei geeignete organische oder anorganische Basen als solche oder in Form ihrer Salze zur Anwendung gelangen, bezweckend, die Milchsäure in unlöslicher Form abzuscheiden. 2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die neutralisirten Abwässer der Conservenfabriken, insbesondere Sauerkrautfabriken, mit Zinnchlorür versetzt werden, wodurch eine Fällung der Milchsäure herbeigeführt wird. 3. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die erwähnten Abwässer zuerst mit einem Überschusse von Zinnchlorür behandelt und sodann erst der Neutralisation unterzogen werden.

#### Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen. (No.

113 435. Vom 12. Mai 1898 ab. L. J. Dorenfeldt in Rheindürkheim a. Rh.)

Die gebrauchte Sulfitzellstofflauge wird mit gemäss dem Verfahren gewonnener Soda neutralisirt, hierauf wird das Wasser in Dampfkesseln, zweckmässig unter Benutzung des Vacuums, abgedampft. Der erhaltene Verdampfungsrückstand wird in Calcinirofen unter Zusatz von präcipitirtem kohlen-sauren Kalk in einer solchen Menge, welche dem in

der Ablauge von z. B. 1000 kg Zellstoff je nach der Fabrikationsart befindlichen 50 bis 150 kg Schwefel entspricht, verbrannt. Die entweichenden Verbrennungsgase werden zur Heizung, z. B. von Dampfkesseln, benutzt, während der mineralische Rückstand ausgelaugt wird. Die gewonnene Soda-lösung wird wieder zur Neutralisation der Lauge verwendet, und zwar hauptsächlich um die Schwefel-regeneration zu ermöglichen, denn hierzu ist es durchaus nöthig, die entstandene Schmelze durch Beimischung eines löslichen Salzes und durch Auslaugen dieses letzteren derartig aufzulockern, dass sie mit Wasser in einen breiartigen, für die Kohlensäurebehandlung geeigneten Zustand gebracht werden kann. Der Auslaugungsrückstand, welcher hauptsächlich aus Schwefelcalcium besteht, wird nun auf Schwefel verarbeitet unter gleichzeitiger Gewinnung von präcipitirtem kohlen-sauren Kalk. Dies geschieht zweckmässig in der Weise, dass man das Schwefelcalcium mit Wasser zu einer Milch oder einem dünnen Brei anrührt, Kohlen-säure einleitet und dadurch ausfallendes Calcium-carbonat und entweichenden Schwefelwasserstoff erzeugt, welcher letzterer z. B. in einem Claus'schen Ofen in Schwefel umgewandelt wird. Da es sich je nach der Fabrikationsart pro 1000 kg Zellstoff im Durchschnitt um die Wiedergewinnung von 100 kg Schwefel handelt, so beträgt der Werth des wiedergewonnenen Schwefels so viel, dass selbst kleine Fabriken die Regenerirung mit Nutzen betreiben können. Das hierbei erzeugte Calcium-carbonat wird getrocknet und als Zusatz zu dem zu verbrennenden Laugenverdampfungsrückstand benutzt. In allen Fällen muss, wie angegeben, fein vertheilter kohlen-saurer Kalk zugesetzt werden, um den Schwefel zu binden, da auch in den Calciumbisulfita-blaugen die darin enthaltene Kalk-menge dem vorhandenen Schwefel nicht entspricht.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen unter Gewinnung von Schwefel, dadurch gekennzeichnet, dass der in bekannter Weise gewonnene Verbrennungsrückstand der mit Soda neutralisirten, zur Trockne gedampften und mit kohlen-saurem Kalk versetzten Ablaugen zwecks Wiedergewinnung der zur Neutralisation benutzten Soda ausgelaugt und der Rückstand hiervon behufs Gewinnung von auf Schwefel zu verarbeitendem Schwefelwasserstoff und von im Process wieder verwendbaren kohlen-saurem Kalk in Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure behandelt wird. 2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass der vor dem Verbrennen zugesetzte kohlen-saure Kalk in möglichst fein vertheiltem Zustande vorthellhaft in der Form, wie ihn der letzte Theil des Verfahrens selbst liefert, angewendet wird.

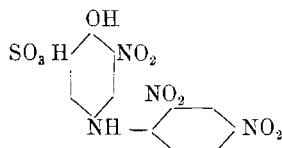
#### Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

**Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs.** (No. 113 337. Vom 29. September 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Durch Nitriren von p-Amidophenol-o-sulfosäure kann man eine Nitroamidophenolsulfosäure erhalten

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 624.

welche als o-Sulfosäure des p-Amido-o-nitrophenols anzusprechen ist. Behandelt man diese bei Gegenwart von geeigneten, Salzsäure bindenden Mitteln, wie z. B. Soda oder Acetat, mit Dinitrochlorbenzol, so hat sich nach kurzer Zeit ein nicht mehr diazotirbares Condensationsproduct gebildet, dem aller Analogie nach die Constitution



zukommt. Dieses Diphenylaminderivat liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen Farbstoff, welcher eine ausgezeichnete Affinität zur Baumwollfaser besitzt und diese in braunen, maronähnlichen Tönen anfärbt; durch Behandeln mit Kupfervitriol in essigsaurem Bade geht der Ton nach dunkelbraun über. Sowohl die ursprünglichen, als auch die in der genannten Weise nachbehandelten Färbungen sind von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs, darin bestehend, dass man das durch Wechselwirkung von o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure und Dinitrochlorbenzol entstehende Condensationsproduct mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt.

**Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure.** (No. 112914. Vom 11. October 1898 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von neuen substantiven Baumwollfarbstoffen, charakterisirt durch den Gehalt einer Carboxylgruppe in der verwendeten Tetrazoverbindung, darin bestehend, dass die aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure dargestellte Tetrazoverbindung combinirt wird 1. zu einfachen Disazofarbstoffen mit 2 Moleculen einer Naphtolmono- oder Amidonaphtolmonosulfosäure; 2. zu gemischten Disazofarbstoffen mit a) je einem Molecul einer Naphtolmono-, Naphtylaminmono- oder Amidonaphtolmonosulfosäure, b) einem Molecul eines unsulfirten Phenols und einem Molecul einer Oxy-carbonsäure, c) einem Molecul einer Amidonaphtolmonosulfosäure und einem Molecul eines unsulfirten Amins oder Diamins; 3. zu einfachen oder gemischten Polyazofarbstoffen durch Weiterdiazotiren des Zwischenproductes aus der Tetrazoverbindung und einem Molecul eines weiter diazotirbaren Amins oder Amidophenols bzw. deren Monosulfosäuren und Combination der Tetrazoverbindung mit zwei Moleculen Amidonaphtolmonosulfosäure oder zwei Moleculen m-Phenyl- oder Tolylendiamin oder je einem Molecul dieser Componenten.

**Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffs.** (No. 113334. Zusatz zum Patente 113195<sup>1)</sup> vom 10. April 1897. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In der Patentschrift 90369 ist mitgetheilt, dass man beim Verschmelzen von  $\alpha_1\alpha_2$ - bez.  $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol Farbstoffe erhält, welche Baumwolle in alkalischem Bade schwarz anfärben. Es wurde jetzt gefunden, dass, wenn man an Stelle der oben erwähnten Amidonaphtole das  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol benutzt und dieses mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen bei höherer Temperatur verschmilzt, ein Farbstoff entsteht, der Baumwolle in alkalischem Bade braun anfärbt. Aus diesem an sich technisch bedeutungslosen Producte lässt sich ein technisch werthvoller blauer Baumwollfarbstoff isoliren, wenn man das Rohproduct dem in der Patentschrift 113195 beschriebenen Verfahren unterwirft.

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patentes 113195 zur Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Einwirkungsproducte von Schwefel und Schwefelalkali u. s. w. auf  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtolsulfosäuren hier die aus dem  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen erhaltene Rohschmelze mit warmem Wasser so lange extrahirt, bis der in derselben enthaltene leichter lösliche blaue Bestandtheil vollständig in Lösung gegangen ist, und hierauf aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff in geeigneter Weise isolirt.

**Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen.** (No. 113335. Zusatz zum Patente 113195 vom 10. April 1897<sup>1)</sup>. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass die Amido- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren und alle die Substanzen, welche, wie z. B. die Nitroso- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren und die Azofarbstoffe der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalinsulfosäuren, durch Reduction in Amido- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren übergehen, beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalipolysulfiden, Gemengen von Schwefel und Alkali u. s. w. Rohschmelzen liefern, die sich gemäss dem Verfahren des Hauptpatentes 113195 in zwei vollständig von einander verschiedene Farbstoffe zerlegen lassen, deren einer die Fähigkeit besitzt, Baumwolle violett anzufärben, während der andere graue bis braune Nüancen liefert. Die Trennung erfolgt analog dem Hauptverfahren in der Weise, dass man die event. zerkleinerten Rohschmelzen wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers so lange extrahirt, bis von dem leichter löslichen Producte nichts mehr gelöst wird, und schliesslich aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe durch Kochsalz, Chlorzink u. s. w. abscheidet. Die so gewonnenen Farbstoffe erzeugen auf Baumwolle in kochenden, mit reducirenden Substanzen (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali u. s. w.) versetzten Bädern, sowie in kalten Bädern unter Zusatz von Schwefelalkali violette Färbungen, während die beim Auslaugen infolge ihrer Schwerlöslichkeit zurückbleibenden Nebenproducte in schwefelalkalischem Bade grau bis braun färben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 821.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 821.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen aus Amido- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren oder solchen Substanzen, welche wie die Nitroso- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren und Azofarbstoffe der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalinsulfosäuren durch Reduction in Amido  $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren übergehen, darin bestehend, dass man diese  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalinderivate mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalipolysulfiden, mit Schwefel und Alkali bez. analog wirkenden Gemischen bei höheren Temperaturen verschmilzt und darauf unter Benutzung des durch das Hauptpatent 113 195 geschützten Verfahrens die so erhaltenen Rohschmelzen mit heissem Wasser so lange extrahirt, bis das in denselben enthaltene leichter lösliche Product vollkommen in Lösung gegangen ist, und dann aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe isolirt.

**Darstellung rother Farblacke mittelst des durch Combination von  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes.** (No. 112 833. Vom 17. December 1899 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Durch Combination der diazotirten  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure mit  $\beta$ -Naphtol entsteht ein gelbrother Farbstoff, der durch die werthvolle Eigenschaft ausgezeichnet ist, mit den Erdalkalimetallen, ferner mit Aluminium, Blei, Zink und dergl. Salze zu liefern, welche von leuchtend blauerer Nuance, beständig gegen Säuren und Licht sind und selbst in kochendem Wasser sich nicht lösen; ausserdem besitzen sie den Vorzug, beim Liegen oder Erwärmen nicht abzusublimiren, wie dies sonst häufig unlöslichen Azofarbstoffen eigen ist. Die Salze sind daher in vorzüglicher Weise geeignet, für sich allein oder bei Gegenwart eines geeigneten Substrates (wie Thonerdehydrat, Gyps, Schwerspath, Blanc fixe, oder von Gemischen derselben etc.) dargestellt, als Farblacke für Stein- und Buchdruck, Herstellung von Tapeten und Buntpapier, Anstrichfarben etc. Verwendung zu finden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung bläulich rother, unlöslicher Farblacke aus dem durch Combination von diazotirter  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure mit  $\beta$ -Naphtol entstehenden Farbstoff, darin bestehend, dass man entweder die Alkalisalze bezw. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässriger Lösung bezw. Suspension in der Hitze mit suspendirten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten, oder aber mit Metallsalzlösungen behandelt.

### Klasse 23: Fett- und Oelindustrie.

**Herstellung von Salmiakseife.** (No. 113 895. Vom 13. October 1899 ab. Oskar Seeber in Stuttgart.)

Bisher war es nicht möglich, Seifen mit irgend einem bedeutenden Salmiakgehalt herzustellen, weil Ammoniak in Folge seiner Flüchtigkeit, Ammoniaksalze aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch die alkalische Einwirkung der Seifen denselben kaum einzuverleiben sind. Dagegen kann man Chlorammonium mit sauren Seifen (Seife mit

überschüssiger Fettsäure) ohne Zersetzung verbinden. Durch theilweise Verseifung einer Fettsäure bereitet man eine Seife mit stark saurem Charakter und fügt auf 100 Th. dieser noch flüssig-heissen Seife 100 bis 150 Th. Chlorammonium, dem man durch vorheriges Erwärmen den grössten Theil seines Wassergehaltes entzogen hat, hinzu. Nach dem Erkalten wird diese Seife in feine Späne verwandelt und der auf gewöhnlichem Wege bereiteten oder kaltgerührten Seife beigemischt. Erst wenn diese so bereitete Seife beim Gebrauch im Wasser gelöst wird, entwickelt sich in Folge Einwirkung der alkalischen Eigenschaften der Seife aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Ammoniak.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Salmiakseifen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf gewöhnlichem Wege bereiteten Seifen eine beliebige Menge eines Gemisches aus Chlorammonium und saurer Seife in geraspelttem Zustande zusetzt.

**Gewinnung des Fettes und der Pottasche aus den Waschlaugen der Wollwäscherei.** (No. 113 894. Vom 31. Januar 1899 ab. John Smith & Sons, Limited, und Walter Leach in Bradford (England.)

Die Wolle (oder andere animalische Faser) wird vornehmlich in ihrem rohen Zustande in einer alkalischen Lösung in gewöhnlicher Weise mit Seife gewaschen. Nach diesem Waschen enthält die Flüssigkeit das natürliche Fett und das Alkali (Pottasche), welches der Wolle anhaftet. Durch Concentriren der Waschflüssigkeit, z. B. auf  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{20}$  ihres vorherigen Volumens, wird ein so grosser Unterschied zwischen der Dichtigkeit des Fettes oder Lanolins und der Alkalilösung erzielt, dass die Trennung dieser beiden Massen auf mechanischem Wege zweckmässig mittels einer Centrifuge möglich ist. Die Dichte des Fettes beträgt etwa 0,916, während das specifische Gewicht der Alkalilösung durch die Concentrirung auf 1,350 bis 1,40 gebracht werden kann. Das so abgetrennte Fett ist praktisch alles Lanolin und die aus der Centrifuge abfliessende Flüssigkeit eine Lösung von Pottasche bez. Alkali. Das Fett wird in bekannter Weise auf Lanolin oder Wollfett verarbeitet. Die abfliessende Pottasche oder Alkaliflüssigkeit wird darauf eingedampft, bis das Ganze eine syrup- oder pastenartige Consistenz erhalten hat. Das concentrirte Product wird in einem Calcinirofen (z. B. Drehofen) erhitzt. Die hinterbliebene Pottasche kann alsdann in bekannter Weise, z. B. durch Umkrystallisiren, weiter gereinigt werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung des Fettes und der Pottasche aus den Waschlaugen, welche bei dem Reinigen der Wolle oder anderer thierischer Fasern mittels alkalischer Seifenlösungen gewonnen werden, darin bestehend, dass die betreffende Lauge auf den zehnten bis zwanzigsten Theil ihres Volumens bez. auf ein specifisches Gewicht von 1,2 bis 1,4 eingedampft und sodann das Fett mittels einer Centrifuge von der Pottasche geschieden wird.

### Klasse 38: Holzbearbeitung und -Conservirung.

Verfahren zum Imprägniren von Holz und  
dgl. (No. 113 419. Vom 3. März 1898 ab.  
Dr. Julius Schenkel in Dortmund.)

Mit einer Lösung von 100 Th. geschmolzenem Chlorcalcium in 350 Th. Wasser werden 50 bis 100 Th. gebrannten Kalkes gelöst und durch Umrühren zur Lösung gebracht. Es empfiehlt sich, diese Flüssigkeit frisch zu verwenden. Durch den Zusatz von Ätzkalk zur Chlorcalciumlösung erhält man eine Lösung von basischem Chlorcalcium, welch letzteres nicht hygroskopisch ist und daher ein vollkommenes Trocknen des mit diesem Salze imprägnirten Holzes ermöglicht.

Chlorcalciumlösung allein macht durch Wasseranziehung aus der Luft das Holz stets feucht und schmierig. Die Tränkung mit der neuen Imprägnirflüssigkeit kann nach einem beliebigen Verfahren vorgenommen werden. Hölzer z. B. wird man zweckmässig in einem geschlossenen Behälter zuerst entluffen und dann der Einwirkung der Tränkungsflüssigkeit unter Druck aussetzen. Schliesslich ist das getränkte Holz zu trocknen.

*Patentanspruch:* Verfahren zum Imprägniren von Holz und ähnlichen Stoffen, gekennzeichnet durch die ausschliessliche Verwendung einer Lösung von Chlorcalcium und Kalkhydrat in Wasser als Tränkungsflüssigkeit, ohne dass eine Kochung stattfindet.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Das Kamphor-Monopol auf Formosa.<sup>1)</sup>

F. Formosa controlirt gegenwärtig den Kamphormarkt der Welt. Die japanische Production dieses Artikels ist auf ca. 300 000 Pfd. jährlich zurückgegangen; in China hat der Jahresertrag nie die Höhe von 220 000 Pfd. überstiegen, dagegen ist die Ausbeute auf Formosa beständig gewachsen, um i. J. 1895 ca. 7 000 000 Pfd. zu erreichen und während der letzten 4 Jahre mehr als 6 000 000 Pfd. zu betragen.

Um aus dieser günstigen Sachlage Vortheil zu ziehen, hat die japanische Regierung die Fabrikation von Kamphor unter ihre Controle gestellt und den Verkauf desselben zum Staatsmonopol erklärt. Hierbei scheint sie einen doppelten Zweck im Auge gehabt zu haben, einmal, dem Staate eine erhöhte Einnahmequelle zu schaffen, und ferner, sich die vollständige Aufsicht über die Kamphorwälder zu sichern. Zwecks Aufzucht der Wälder plant die Regierung in Jokoham (Jaikokan), Lamshun (Nansho) und anderen Districten Schonungen junger Kamphorbäume anzulegen; auch ist es fortan bei Strafe verboten, wie bisher junge Bäume zu Feuerungszwecken abzuholzen, ebenso werden die aus alten Baumstämpfen hervorsprossenden Schösslinge vor Vernichtung geschützt werden.

Die Fabrikation darf nach wie vor innerhalb gewisser Grenzen betrieben werden; die gesammte Production ist jedoch an die Regierung zu einem gewissen vorher normirten Preise zu verkaufen. Gegenwärtig beträgt derselbe für rohen Kamphor, welcher dem von der Regierung aufgestellten „Standard“ entspricht, 35 Yen pro 1 Picul (= 17,50 Doll. pro 133⅓ Pfd.) loco Annahmebureau zu Jaihoku (Jaipeh). Zwar sind auch an anderen Plätzen solche Annahmestellen eingerichtet; der für an diese abgelieferte Kamphor bezahlte Preis wird jedoch um die Transportgebühren nach Jaipeh reducirt. Die Regierung setzt auch für jedes Jahr ein Maximal-Productionsquantum fest, welches von

den einzelnen Fabrikanten nicht überschritten werden darf. Für das laufende Jahr wird dasselbe wahrscheinlich 40 000 Piculs oder 5 333 333 Pfd. betragen. Der Zweck der letzteren Maassregel geht natürlich dahin, die Production in genügend engen Grenzen zu halten, um eine Überladung des Marktes und ein dann zu erwartendes Sinken der Preise zu verhindern. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Regierung kaum nöthig haben, die Schliessung einzelner Etablissements anzuordnen; der oben erwähnte, den Fabrikanten bewilligte Preis ist nämlich so niedrig gehalten, dass eine ganze Anzahl derselben jedenfalls es vorziehen wird, die Fabrikation aufzugeben.

Der auf Formosa in den letzten Jahren gewonnene Artikel hat infolge der darin belassenen erheblichen Mengen an Öl und Schmutz im Handel an Renommée verloren; man ist zu der irrthümlichen Ansicht gelangt, dass das japanische Product eine grössere Krystallisationskraft besitzt. Um dieses Vorurtheil zu beseitigen, hat die Regierung den Fabrikanten Musterproben zugestellt, welche fortan der Beurtheilung bei den Verkaufsabschlüssen zu Grunde gelegt werden sollen. Ausserdem hat sie zu Jaipeh eine sogen. Kamphorfabrik errichtet, in welcher das Product von den ihm noch anhaftenden fremden Stoffen, wie Wasser, Öl und Schmutz, befreit, sodann unter schwere hydraulische Pressen gebracht und hier zu Blöcken von 10 kin Gewicht (= 13,33 Pfd.) geformt werden. Diese Blöcke werden hierauf in Ölpapier eingeschlagen und in mit Zink ausgelegten Kisten (je 10 Blöcke enthaltend) verschifft. Im Gegensatz zu der früheren Praxis wird hiernach der Kamphor den Markt nicht mehr in rohem Zustande erreichen, sondern „cleaned and pressed“; jedoch ist den Consumenten die Möglichkeit frei gelassen, auf besonderes Verlangen ihren Bedarf auch fernerhin durch den rohen Artikel zu decken.

Das Kamphormonopol trat mit dem 5. August 1899 in Kraft, jedoch gestattete die Regierung den Privatunternehmern, ihre bedeutenden Lager vorräthe freihändig zu verkaufen, so dass mit der Ausführung des Monopoles erst im laufenden Jahre begonnen wurde. Am 24. März d. J. erliess dann

<sup>1)</sup> Nach einem Bericht des amerikanischen Consuls.