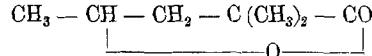


In B. Schischkowsky's und S. Reformatsky's Namen wird über die  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyläthylenmilchsäure berichtet. Dieselbe entsteht beim Einwirken von Zink auf ein Gemisch von Propionaldehyd und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester. Schmelzp. 103°. Schwefel- und Jodwasserstoffsäure verwandeln diese Säure in ein Heptalacton:



In Flawitzky's Namen wird über ein Gesetz der Zusammensetzung und Schmelzpunkte der Kryohydrate berichtet. — Eine Arbeit über den kritischen Zustand ist von Hrn. J. Kanonnikoff eingesandt. S.

## **Patentbericht**

## Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Herstellung von Milchsäure aus stärke- oder zuckerhaltigen Stoffen unter Anwendung von Schimmelpilzen. (No. 118 083. Vom 2. Februar 1899 ab. Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord und Eugène Boulanger in Lille.)

Nach dem vorliegenden Verfahren zur Herstellung von Milchsäure werden alle mit dieser Fabrikation bisher verbundenen Übelstände beseitigt und es wird eine höhere Ausbeute erzielt. Es wurden nämlich auf einer eigenthümlichen Pflanze, Rumex acetosella, Schimmelpilze gefunden, welche die Eigenthümlichkeit haben, Stärke energisch zu verzucken und zugleich beträchtliche Zuckermengen in Milchsäure überzuführen. Impft man kleine Stückchen von den Blättern dieser Rumex acetosella in einen geeigneten Nährboden ein, z. B. in Kartoffelscheiben, so bemerkt man, dass die Einimpfung sehr häufig eine Entwicklung eines besonderen Schimmelpilzes hervorruft, welchen die Erfinder isolirt und welchen sie wegen der Eigenschaft, grosse Mengen Milchsäure zu geben, den Namen Lactomyces gegeben haben. Ausserdem konnten die Erfinder noch zwei andere Schimmelpilze mittels Einimpfens kleiner Blattstückchen der Rumex acetosella auf Kartoffeln isolieren; diese Schimmelpilze besitzen ebenfalls, obwohl in geringerem Grade, die Eigenschaften des ersten Lactomyces. Das Verfahren vorliegender Erfindung beruht nunmehr auf der Verwendung dieser zuckerbildenden Lactomycesculturen allein oder zusammen mit den bereits bekannten Milchsäurefermenten zur Herstellung von Milchsäure aus stärkehaltigen Würzen durch Verzuckerung und gleichzeitige Milchsäuregährung. Das Verfahren umfasst folgende Operationen: 1. Die Würze wird durch Kochen von stärkehaltigen Substanzen (Körner, Kartoffeln, Stärke) hergestellt. Um in der Flüssigkeit ein Festwerden der Stärke durch Abkühlung zu vermeiden, verflüssigt man dieselbe, sei es durch eine sehr geringe Menge Malz oder durch ein wenig Säure oder durch ein anderes bekanntes Mittel. Der Würze wird dann Kreide zugegeben oder eine andere Substanz, die fähig ist, die Milchsäure im Verhältniss zu ihrer Bildung zu binden, darauf erhitzt man in geschlossenem Gefäss bei einer Temperatur, die hinreicht, alle etwa vorhandenen Keime zu zerstören. 2. Die sterile Würze wird aseptisch in geschlossene Behälter verteilt, die vorher sterilisiert werden und mit Vorrichtungen

verschen sind, um die Lactomyces-Reinculturen einimpfen und die Entwicklung derselben in der Flüssigkeitsmasse durch eine passende Bewegung und durch Innehalten einer Temperatur nahe bis 35° begünstigen zu können. 3. Nachdem die Lactomycesculturen sich genügend entwickelt haben, und die Verzuckerung der Würze eingeleitet ist, kann man die Umwandlung des gebildeten Zuckers in Milchsäure beschleunigen, indem man eine sehr geringe Menge des Milchsäurefermentes zufügt. Dieses Milchsäureferment lebt vollständig in Symbiose mit dem Lactomycespilze und der ganze Zucker, der durch die Schimmelpilze aus der Stärke gebildet ist, wird in Milchsäure verwandelt, sowohl durch die Lactomyces als durch das Milchsäureferment. 4. Nachdem die Verzuckerung und die Bildung des Kalklactates als beendigt anzusehen sind (wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine Probe fermentirt), wird die erwärmte Würze abgezogen und in besondere Behälter gebracht, in denen das Kalklactat auskristallisiert. Es genügt, dasselbe durch die berechnete Menge Schwefelsäure zu zersetzen, um die Milchsäure zu erhalten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Milchsäure aus stärke- oder zuckerhaltigen Substanzen, gekennzeichnet durch die Anwendung von Milchsäuregärung hervorruftenden Schimmel- pilzen, allein oder mit den bekannten Milchsäure- fermenten.

## Behandlung alkoholischer Getränke mit Manganaten und dem elektrischen Strom.

(No. 118 048. Vom 29. Juni 1900 ab. J. H.  
Lavollay und G. F. Bourgoin in Paris.)

Es kommt häufig vor, dass die Gährungsproducte nach der Gährung durch Berührung mit der Luft oder durch Einwirkung des Lichtes eine Änderung erleiden, die auf die Anwesenheit fremder Gährstoffe zurückzuführen ist, und zwar sowohl vor wie nach dem Abziehen. Das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren soll diesem Übelstände abhelfen und die Producte verbessern; es besteht darin, dass die aus der Gährung hervorgehenden Producte mit Erdalkalimanganaten oder jedem anderen unlöslichen Manganat unter Mitwirkung des elektrischen Stromes behandelt werden. Diese Behandlung geschieht in der Weise, dass zu der Würze das Manganat, z. B. Kalkmanganat, in der Menge von 20 bis 100 g auf das Hektoliter, zugesetzt wird. Der elektrische Strom wird in der Masse durch beliebige Elektroden, Zinkkohle u. s. w. vertheilt; die Stromdichte schwankt zwischen 1 und 5 Am-

pere auf den Quadratmeter Elektrodenfläche. Die Dauer der Stromzuleitung beträgt 5 bis 10 Minuten in die kalte Masse. Nach dieser Behandlung lässt man die Masse stehen und zieht ab. Der Erfolg dieser Behandlung ist: schnelle und vollständige Abklärung, Verbesserung des Products hinsichtlich seiner Feinheit und Beschaffenheit, Befreiung von allen Schmarotzergährstoffen und dadurch Haltbarkeit der so behandelten Flüssigkeiten und Getränke.

*Patentspruch:* Verfahren zur Verbesserung des Geschmacks und zur Haltbarmachung (Pasteurisirung) alkoholischer Getränke, z. B. Wein, Obstwein, Bier u. dergl., dadurch gekennzeichnet, dass die Getränke vor oder nach dem Abziehen mit Erdalkalimanganaten oder überhaupt unlöslichen Manganaten unter gleichzeitiger Einwirkung des elektrischen Stromes behandelt werden.

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

Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus 1, 8-Amidonaphtholsulfosäure. (No. 116 414; Zusatz zum Patent 71 199 vom 9. Juni 1896 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In dem Patent 71 199 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 2 Moleküle gewisser Diazoverbindungen der Benzol- oder Napthalinreihe mit 1 Mol. 1, 8-Amidonaphthol-5-monosulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Es hat sich nun gezeigt, dass auch die in bekannter Weise auf der Faser fixirte Diazoverbindung des Primulins zur Erzeugung derartiger schwarzer Disazofarbstoffe geeignet ist, wenn man dieselbe mit neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der genannten oder auch der isomeren 1, 8-Amidonaphthol-4-monosulfosäure zusammenbringt. Überraschend ist, dass hier die Bildung von Disazofarbstoff eintritt, da die 1, 8-Amidonaphtholsulfosäure mit dem auf der Faser fixirten Diazoprimalin unter Umständen zur Einwirkung gelangt, welche für die Bildung von Disazofarbstoff vollständig ungeeignet erscheinen. Denn beim Eintauchen des mit Diazoprimalin beladenen Stoffes in die Lösung der 1, 8-Amidonaphtholsulfosäure befindet sich letztere naturgemäß in einem grossen Überschuss gegenüber Diazoprimalin. Trotzdem aber greift das letztere schneller zum zweiten Mal in den von ihm im ersten Moment gebildeten ungelösten Monooazofarbstoff ein, als in ein neues Molekül des ursprünglichen in Lösung befindlichen Entwicklers. Bei Anwendung der 1, 8-Amidonaphthol-5-monosulfosäure entsteht eine blauschwarze Färbung, während die isomere 4-Säure einen mehr violett-schwarzen Ton liefert. Ähnliche Effecte sind bei Verwendung von 1, 8-Amidonaphthol-3, 6-Disulfosäure an Stelle der genannten Monosulfosäuren zufolge der geringen Reactionsenergie jener Säure nicht entfernt erreichbar.

*Patentspruch:* Abänderung in dem Verfahren des Patentes 71 199, darin bestehend, dass man zur Erzeugung schwarzer primärer Disazofarbstoffe auf der Faser 1 Mol. der 1, 8-Amidonaphthol-5-sulfosäure (des D.R.P. 62 289) oder der

isomeren 1, 8-Amidonaphthol-4-sulfosäure statt mit den im Haupt-Patent genannten Diazoverbindungen hier mit 2 Mol. der Diazoverbindung des Primulins vereinigt, derart, dass man das mit dieser Diazoverbindung imprägnirte Gewebe mit Lösungen der Salze der genannten Amidonaphtholsulfosäuren behandelt.

**Darstellung eines graublauen Baumwollfarbstoffs.** (No. 115 743; Zusatz zum Patente 114 266<sup>1)</sup>). Vom 7. December 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

In der Patentschrift 114 266 ist mitgetheilt, dass man durch Verschmelzen des Naphtazarinzwischenproductes mit Alkalisulfid einen graublauen Farbstoff erhält. Es wurde weiter gefunden, dass an Stelle des Naphtazarinzwischenproductes auch dessen Oxydationsproduct (s. Patent 101 372) verwendet werden kann. Man erhält so einen Farbstoff mit gleichen Eigenschaften, wie aus dem Zwischenproduct, der also Baumwolle in blaugrauen, nach der Behandlung mit Metallsalzen schwarzen Nüancen färbt.

*Patentspruch:* Abänderung des Verfahrens des Patentes 114 266 zur Darstellung eines graublauen Baumwollfarbstoffs, darin bestehend, dass man an Stelle des Naphtazarinzwischenproductes dessen Oxydationsproduct der Einwirkung von Schwefelalkalien unterwirft.

**Darstellung benzylirter Farbstoffe der Anthracenreihe.** (No. 115 857. Vom 20. Januar 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Wenn man anstatt der in der Patentschrift 75076 angeführten Amidoxyanthrachinone die Sulfosäuren der Mono- und Diamidoanthrachinone, sowie deren Substitutionsproducte, wie Amidoxyanthrachinonsulfosäuren, der Behandlung mit Benzylchlorid unterwirft, geht die Alkylierung bedeutend leichter vor sich. Die Einwirkung geht schon in verdünnter, wässriger, neutraler oder schwach saurer Lösung bei Temperaturen unter 100° von statt. Der Benzylrest greift, da sich schon die Amidoanthrachinonsulfosäuren selbst benzyliren lassen, offenbar in die Amidogruppen ein. Die erhaltenen Benzylderivate färben ungebeizte Wolle in saurem Bade durchweg in blaueren bez. grüneren Nüancen an als die Ausgangsproducte. Sie sind im Allgemeinen etwas schwerer löslich als die letzteren. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte wird der Benzylrest sulfirt und man erhält Producte von außerordentlich grosser Löslichkeit. Unterworfen wurden der Behandlung mit Benzylchlorid: Diamidoanthraruifindisulfosäure, Diamidochrysazindisulfosäure, 1, 5-Diamidoanthrachinondisulfosäure, 1, 8-Diamidoanthrachinondisulfosäure, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure, Diamidoanthraruifinmonosulfosäure.

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von neuen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 75 076 die Sulfosäuren der

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1163.

Mono- und Diamidoanthrachinone und deren Hydroxyl-Substitutionsprodukte in geeigneter Weise mit Benzylchlorid behandelt.

### Klasse 39: Horn, Elfenbein, Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen.

**Herstellung celluloidartiger Massen.** (No. 118 052. Vom 15. April 1900 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

1 kg  $\beta$ -Naphtylacetat und 2 kg Nitrocellulose werden unter Zusatz eines die Vereinigung beider Stoffe vermittelnden Lösungsmittels, z. B. Methylalkohol, zusammengegeben.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, dass man der Nitrocellulose an Stelle des Kamphers  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylacetat zusetzt. 2. Eine Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den zur Celluloidherstellung verwendeten Kampher teilweise durch  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylacetat ersetzt.

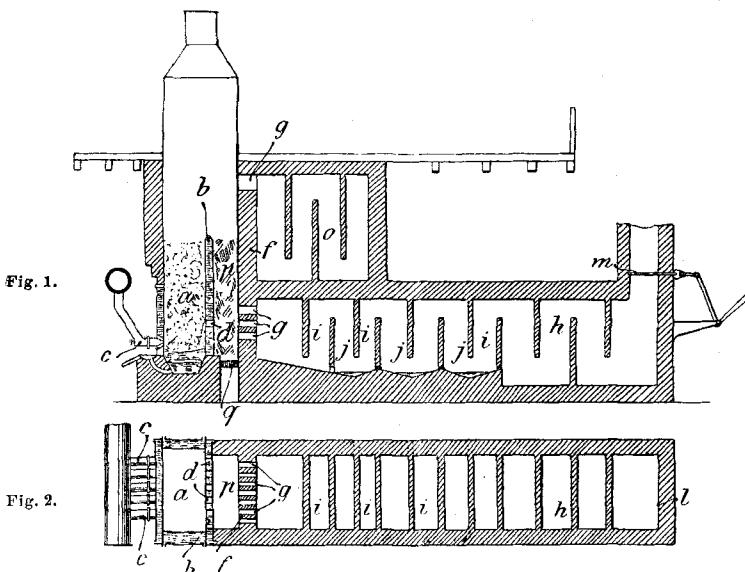
### Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

**Zinkgewinnungsöfen mit getrenntem Schmelz- und Reductionsräum.** (No. 117 614. Vom 7. Januar 1900 ab. Amédée Sébillot in Paris.)

Der Schachtofen (Fig. 1 u. 2) besitzt einen Innenraum von rechteckiger Gestalt, welcher durch eine Scheidewand  $b$  in den eigentlichen Schmelzraum  $a$

öfen mit der Verdichtungskammer  $h$  und einer darüber befindlichen Kammer  $o$  verbindet. Die untere Kammer  $h$  steht durch einen Schieber  $m$  mit dem Schornstein in Verbindung und kann mit Widerständen  $i$  und Ablagerungssümpfen  $j$  ausgestattet sein. Ähnlich kann auch die obere Kammer  $o$  eingerichtet sein. Der Schmelzraum  $a$  wird wie gewöhnlich mit den Erzen u. s. w. beschickt, während die Reductionskammer  $p$  mit reiner Kohle gefüllt wird. Durch die Düsen  $c$  gelangt Verbrennungsluft in den Schmelzraum  $a$ . Die Metalldämpfe strömen vermöge ihrer Schwere durch die unteren Öffnungen  $d$  in die Reductionskammer  $p$  und nach der Reduction gereinigt durch die Öffnungen  $g$  in die untere Verdichtungskammer  $h$ . Hier findet die Verflüssigung der Dämpfe statt, welche sich in den Sümpfen  $j$  ablagnern. Die leichteren Verbrennungsprodukte beider Räume  $a$  und  $p$  strömen in die Kammer  $o$  ab und können hier auch verdichtet und abgelagert werden.

**Patentanspruch:** Schachtofen zur Zinkgewinnung mit getrenntem Schmelz- und Reductionsräum, dadurch gekennzeichnet, dass der Ofenschacht in seinem unteren Theile durch eine Scheidewand ( $b$ ) getheilt ist, zu dem Zwecke, sowohl den Schmelzraum ( $a$ ) als auch den Reductionsräum ( $p$ ) durch eine gemeinsame Beschickungsöffnung zu beschicken und die schweren Metalldämpfe durch in dem unteren Theile der Scheidewand angebrachte Öffnungen ( $d$ ) in den Reductionsräum und von dort in eine Verdichtungskammer, die leichteren Verbrennungsprodukte aus beiden Schachträumen dagegen in eine gemeinsame Kammer ( $o$ ) treten zu lassen.



und in einen Reductionsräum  $p$  getheilt ist. Durch die Vorderwand mündet eine Anzahl Düsen  $c$  in den Schmelzraum hinein. Die gegenüberliegende Zwischenwand  $b$  ist mit den Durchzugsöffnungen  $d$  versehen und setzt oben ab, so dass beide Ofenräume hier mit einander in Verbindung stehen. Darüber befindet sich eine gemeinsame, luftdicht verschließbare Beschickungsöffnung. Unter dem Raum  $p$  ist eine Feuerung mit dem Rost  $q$  angeordnet. Die andere Ofenwand  $f$  ist unten und oben mit Öffnungen  $g$  versehen, welche den Schacht-

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

**Herstellung geschwefelter Chlorat- bez. Perchloratsprengstoffe.** (No. 118 102. Vom 9. Juni 1898 ab. Ernest Auguste George Street in Paris.)

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von geschwefelten Chlorat- und Perchloratsprengstoffen und bezweckt, dieselbe unter Erzielung lagerbarer

Producte in sicherer und vollkommener Weise, als bisher möglich war, ausführbar zu machen. Sie besteht hierzu in der Benutzung des durch Patente 100 522 und 100 523 geschützten Verfahrens unter Anwendung von geschwefelten Ölen, welche in besonderer Weise bereitet werden. Es wurde gefunden, dass man geschwefelte Öle, welche auch in der Wärme ohne zersetzende Einwirkung auf aromatische Nitrokörper bleiben, erhält, wenn man Öl mit 10 bis 12 Proc. Schwefel auf 140° C. bez. 180° C. erhitzt. Treibt man die Erhitzung nicht über 140°, so scheiden sich beim Abkühlen etwa 6 bis 7 Proc. Schwefel wieder aus; steigert man dagegen die Temperatur über 150° und erhält sie auf etwa 180°, so verdickt sich das Öl unter allmählicher Schwärzung, indem die beiden Componenten der Lösung in chemische Verbindung treten; die Bindung ist vollendet, wenn ein herausgehobener Tropfen der Flüssigkeit nach der Abkühlung ein klares Aussehen hat. Am besten eignet sich Leinöl, doch kann auch jedes andere pflanzliche und thierische Öl benutzt werden. Zur

Herstellung geschwefelter chlorat- bez. perchlorathaltiger Sprengstoffe wird nun so verfahren, dass man, je nachdem ein schwächer oder starker geschwefelter Sprengstoff bereitet werden soll, das Öl durch Erhitzen auf 140° mit dem niederen Schwefelgehalt, oder durch Erhitzen auf 180° mit dem höheren Schwefelgehalt versieht, das zu verwendende feste Nitroproduct nach Vorschrift des Patentes 100 522 in der Wärme darin löst, und schliesslich das Chlorat oder Perchlorat mit der Lösung mischt.

Beispiele: 1. Kaliumchlorat 4,00 kg, Nitronaphthalin 0,600 kg, geschwefeltes Leinöl 0,400 kg, 2. Kaliumchlorat 4,00 kg, Nitronaphthalin 0,600 kg, Pikrinsäure 0,100 kg, geschwefeltes Leinöl 0,3 kg.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung geschwefelter Chlorat- bez. Perchloratsprengstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man die mit den Chloraten zu mischenden festen Nitroproducte bez. Azoproducte in der Wärme in Ölen löst, welche durch Erhitzen mit Schwefel auf 140° oder etwa 180° geschwefelt worden sind.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Der Aussenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika in Waaren der chemischen Industrie während des Fiscaljahres 1899/1900. *(Fortsetzung von S. 258.)*

	1897/98	1898/99	1899/1900	1897/98	1898/99	1899/1900
--	---------	---------	-----------	---------	---------	-----------

#### I. Rohstoffe.

##### 1. Unverarbeitete Chemikalien.

	Mengen in 1000 Pfd.			Werthe in 1000 Doll.		
Antimonsulfiderz . . . . .	5 229	3 030	5 769	69,8	39,8	63
Asbest, roher . . . . .	—	—	—	301,5	296,5	293
Bauxit . . . . .	—	7 722	6 850	—	14	11
<b>Düngemittel:</b>						
Guano . . . . .	4,5	3,4	4,7	56,8	37,6	58
Kieserit und Kainit . . . . .	146	127	133	757,7	686	762
Phosphate, rohe . . . . .	11,5	17,6	14	62,5	145	86,7
Knochenasche, nur für Düng- zwecke . . . . .	1,9	2	1,9	21,8	23	30
Salpeter . . . . .	125	126	184	2 702	2 123	4 701
Andere nur als Düngemittel gebrauchte Stoffe . . . . .	44,8	48	99	433	531	745
Kalk . . . . .	19	23	24	61	58	62,5
Kaolin . . . . .	80	89	105	546	600	694
Kobalterz . . . . .	7	5	5	11	11	7
Kreide, rohe . . . . .	84	60	93	63	47	85
Kryolith . . . . .	10	5,5	5,8	144	79	78,6
Magnesit . . . . .	8,5	21	29	75	158	330
Manganerz und oxyd . . . . .	113	115	334	884	876	2 695
Schwefel . . . . .	211	129	155	3 188	2 383	2 702
Schwefelkies . . . . .	258	336	334	710	1 064	1 208
Walkererde . . . . .	8	10	9	69	76	61
Weinstein . . . . .	9,6	11,6	13,4	1 593,5	1 915	2 337

##### 2. Rohe Drogen.

	Mengen in 1000 Pfd.					
Blätter und Blüthen . . . . .	—	—	—	245	266	295
darunter befanden sich						
Coca-Blätter . . . . .	—	—	—	54	28	0,5
Senna-Blätter . . . . .	—	—	—	76	68	109
Kamillen-Blüthen . . . . .	—	—	—	10	9	37
Ipecacuanha . . . . .	33	30	27	55	69	77