

## Patentbericht.

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

Färben mit Schwefelfarbstoffen unter Zusatz von Sulfhydraten. (No. 129 281.

Vom 1. Juli 1900 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Die Anwendung der durch die Schwefelalkalischmelze erhaltenen sogenannten Schwefelfarbstoffe, wie Noir-Vidal (Vidal-Schwarz), Katigenschwarz, Katigenschwarz, Immedialschwarz u. s. w., bringt nicht unwesentliche Unzuträglichkeiten mit sich, welche in erster Linie in Ungleichmässigkeit der Färbungen und mehr oder minder starkem Bronzieren und Abrussen derselben bestehen. Es ist nun gelungen, ein Färbeverfahren aufzufinden, welches gestattet, diese Unannehmlichkeiten in einfacher Weise zu vermeiden. Während bekanntlich die erwähnten Farbstoffe allgemein unter Zusatz von Schwefelalkali (Natriumsulfid oder Natriumpolysulfid) gefärbt werden, besteht das neue Färbeverfahren darin, dass man dem Färbebad an Stelle des Schwefelalkalis Alkalisulfhydrat zusetzt. Auch die Sulfhydrate der alkalischen Erden sind mit gleichem Erfolge verwendbar. Durch diesen Zusatz wird die sonst unvermeidliche theilweise Oxydation der Farbstoffe während des Färbvorganges, welche die Ungleichmässigkeit sowie das Bronzieren und Abrussen der Färbungen hervorruft, vollkommen vermieden.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Färben mit den durch die Schwefelalkalischmelze erhältlichen Farbstoffen, darin bestehend, dass man der Färbe- flotte Sulfhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden zusetzt.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Ofen mit geneigter Sohle zum Eindampfen von brennbare Gase entwickelnden Flüssigkeiten. (No. 128 903. Vom 25. Januar 1901 ab. Julius Schwager in Berlin.)

Bei der Eindampfung gewisser Lösungen und Laugen in directer Berührung mit den Heizgasen von so hoher Temperatur, dass bei genügender Eindickung und Steigerung des Siedepunktes der Flüssigkeit brennbare Gase entweichen, entzündet und zur Verbrennung gebracht werden, bildet sich über der Flüssigkeit eine Schlackenschicht der nicht brennbaren ausgeschiedenen festen Stoffe, welche die Verdampfung der letzten Wasserreste verzögern und zum Brechen der Deckschicht und zum Transport der glühenden Schlacken durch Menschenkräfte nöthigen. Die vorliegende Erfindung (Fig. 2) beseitigt diese Übelstände dadurch, dass sie den Verbrennungsherd *b* zu einem Feuerherd *a* geneigt anlegt, von diesem aber durch einen Schlitz *c* trennt, durch welchen die bis dahin noch nicht verdampfte Lösung oder Lauge abfließt. Der Schlitz *c* wird unten zu einem Becken *e* erweitert, aus welchem die Flüssigkeit immer wieder bis zur höchsten Stelle des Verbrennungs-

ofens gepumpt und dort so vertheilt wird, dass sie die Ofensohle in ihrer ganzen Breite berieselt. Für diejenigen Lösungen und Laugen, welche nicht so viel brennbare Gase entwickeln, dass diese die zur Verdampfung nöthige Wärme bei ihrer Verbrennung abgeben, sind Hilfsfeuerungen, wie bei *x* angedeutet, vorgesehen.

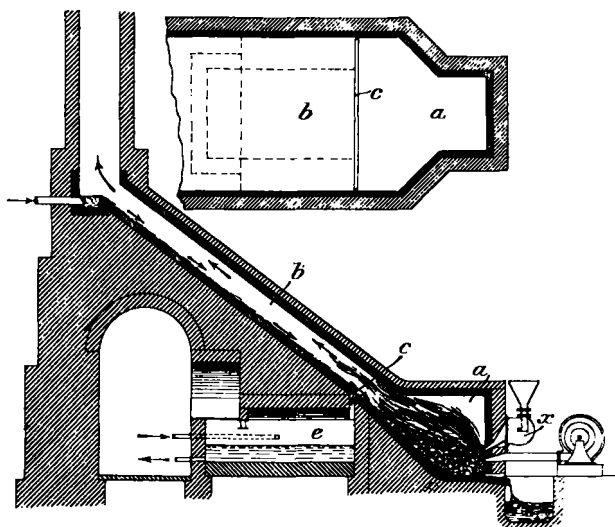


Fig. 2.

**Patentansprüche:** 1. Ofen mit geneigter Sohle zum Eindampfen von brennbare Gase entwickelnden Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass die zum Schmelzherd (*a*) führende geneigte Sohle oberhalb des Verbrennungsherd (*b*) derart unterbrochen ist, dass die nicht verdampfte Flüssigkeit in ein Becken (*e*) abfließen kann. 2. Ofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Becken (*e*) mit dem oberen Theil des Verbrennungsherd (*b*) verbunden ist, zum Zwecke, die in dem Becken (*e*) enthaltene Flüssigkeit wieder über den Verbrennungsherd (*b*) führen zu können.

**Darstellung von Sulfurylchlorid.** (No. 129862.

Vom 16. März 1901 ab. Dr. A. Wohl und Otto Ruff in Charlottenburg.)

Es ist bekannt, das Sulfurylchlorid in einer Ausbeute bis zu 40 Proc. erhalten werden kann durch andauerndes Erhitzen von Chlorsulfonsäure unter Druck, nämlich etwa 1 Tag auf 200 bis 210°. Diese Reaction lässt sich bei sehr viel niedriger Temperatur und in weit kürzerer Zeit fast quantitativ durchführen bei Zusatz von katalytisch wirkenden Substanzen. Als solche haben sich besonders Quecksilber, Zinn, Antimon und deren Salze, z. B. Quecksilbersulfat, Zinnchlorid und Antimonchlorid, erwiesen; viele andere Halogenverbindungen bez. Metallsalze, z. B. Schwefeldichlorid, Chlorjod, Platinchlorid, Kupfersulfat etc., zeigen die gleiche Wirkung in mehr oder minder hohem Maasse. Beispiel: 300 kg Chlorsulfonsäure werden mit 2 kg Quecksilber oder 3 kg Quecksilbersulfat versetzt und in einem mit Rückflusskühlung versehenen Kessel  $1\frac{1}{2}$  bis

3 Stunden gekocht. Die Temperatur des Rückflusskühlers wird zweckmässig auf etwa 70° gehalten. Es geht dabei in der angegebenen Zeit fast die berechnete Menge Sulfurylchlorid über.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Sulfurylchlorid durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure in Gegenwart katalytischer Substanzen, insbesondere Quecksilber, Zinn, Antimon oder deren Salze bez. Halogenverbindungen.

**Elektrolytische Darstellung von Hydrosulfiten.** (No. 129 861. Vom 2. Juli 1899 ab. Dr. Albert Frank in Charlottenburg.)

Man hat bisher Bisulfite wiederholt schon als Kathodenflüssigkeit elektrolysiert, doch hat man bis jetzt stets sehr schlechte Stromausbeuten erhalten. Es wurde nun gefunden, dass diese darauf zurückzuführen sind, dass die freie hydroschweflige Säure durch den Strom sofort wieder zersetzt wird bez. an die Anode wandert, wo sie zerstört wird, während die Salze selbst in Lösung relativ beständig sind. Die Neuerung der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, dass bei der Elektrolyse Vorkehrungen getroffen werden, die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse möglichst neutral zu halten, so dass das zu elektrolysierende Bisulfit möglichst annähernd der Formel  $\text{NaHSO}_3$  entspricht und die hydroschweflige Säure als Salz im Kathodenraum verbleibt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathodenflüssigkeit möglichst neutrale Bisulfidlösung und als Anodenflüssigkeit die Lösung eines Alkalis oder eines derartigen Salzes verwendet wird, welches bei der Elektrolyse ein basisches Ion zur Kathode wandern lässt.

**Verarbeitung von Carnallit.** (No. 129 864. Vom 16. April 1901 ab. Dr. L. Tietjens in Leopoldshall.)

Die aus bergmännisch gewonnenem Carnallit erhaltenen Rohsalzlösungen scheiden beim Klären einen kalihaltigen Schlamm aus, in welchem nach älteren Angaben das Kali als Chlorkalium enthalten ist. Die näheren Untersuchungen jedoch haben ergeben, dass ein erheblicher Theil des Kalis im Schlamm als schwerlösliches Kaliummagnesiumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ ) enthalten ist, eine schwer zu extrahierende und nutzbar zu machende Verbindung. Die Ausscheidung von Kaliummagnesiumsulfat erfolgt vorzugsweise dann, wenn man Carnallit bei Siedetemperatur (etwa 115° C.) mittels einer Löselauge löst, die mehr als 3 Proc. Magnesiumsulfat enthält. Die vorliegende Erfindung verfolgt den Zweck, den Kaliverlust im Schlamm zu vermeiden oder auf ein geringes Maass zu vermindern. Man kann die Ausscheidungen von Kaliummagnesiumsulfat vermeiden, wenn man beim Lösen des Rohcarnallits die Lauge nicht, wie es allgemein geschieht, zum Sieden erhitzt, sondern wenn man durch Temperaturbeobachtung den Löseprocess bei 105° C. oder bei noch niedrigerer Temperatur unterbricht. Bei dieser Temperatur erfolgt aus Carnallitlösungen von normalem Chlormagnesiumge-

halt eine Ausscheidung von wasserfreiem Kaliummagnesiumsulfat nicht.

**Patentanspruch:** Verfahren der Verarbeitung von bergmännisch gewonnenem Carnallit, dadurch gekennzeichnet, dass man den Carnallit mittels magnesiumsulfathaltiger Laugen bei einer zwischen 65° und 105° C. liegenden Temperatur löst, um die Bildung von schwerlöslichem Kaliummagnesiumsulfat zu verhindern.

**Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe.** (No. 129 417. Vom 12. August 1900 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

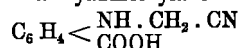
Gemäss Patent 122 286<sup>1)</sup> werden freie Hydroxylgruppen enthaltende Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe hergestellt, indem man Schwefelkohlenstoff auf solche Amidonaphtolsulfosäuren einwirken lässt, in denen Amido- und Hydroxylgruppe weder in Ortho- noch in Peristellung zu einander sich befinden. Die erwähnten Thioharnstoffsulfosäuren sind nun mit der grössten Leichtigkeit in neue werthvolle Guanidinsulfosäuren überführbar. Anwendbar sind diejenigen Verfahren, die im Allgemeinen zur Darstellung von Guanidinderivaten verwendet werden.

Diese neuen Guanidinderivate liefern, ebenso wie die Thioharnstoffe, mit Diazverbindungen Farbstoffe, die Baumwolle direct anfärben und sich durch ihre Echtheit und Klarheit auszeichnen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man freie Hydroxylgruppen enthaltende symmetrische Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe, in welchen die Hydroxylgruppen weder in Ortho- noch in Peristellung zu dem Thioharnstoffrest stehen, mit Ammoniak, fetten oder aromatischen primären Amidoverbindungen unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln condensirt.

**Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureestern.** (No. 129 375. Vom 1. April 1900 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In dem D.R.P. 117 924<sup>2)</sup> ist ein Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure



beschrieben, welches darin besteht, dass man Antranilsäure bei Gegenwart von Wasser oder organischen Lösungsmitteln der gleichzeitigen oder successiven Einwirkung von Blausäure und Formaldehyd unterwirft. Es wurde nun beobachtet, dass bei gemässiger Einwirkung von Alkoholen und Mineralsäuren auf  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure die Cyangruppe unangegriffen bleibt und lediglich eine Esterificirung der Carboxylgruppe eintritt, so dass  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureester entstehen. Dieselben können leicht in Derivate übergeführt werden, welche wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von künstlichem Indigo bilden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 906.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 278.

So gehen dieselben z. B. durch Kochen mit Salzsäure in die Phenylglycin-o-carbonestersäuren über, welche letztere leicht in Phenylglycin-o-carbonsäure umgewandelt werden können.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureestern aus  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure, darin bestehend, dass man letztere der Einwirkung von Alkoholen und Mineralsäuren nur so weit unterwirft, dass die Verseifung der Cyangruppe möglichst vermieden wird.

**Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureestern.** (No. 129562. Vom 10. Januar 1900 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es hat sich gezeigt, dass man die  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure (siehe vorstehend) in die zugehörigen Ester ( $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureester) überführen kann, wenn man ihre Salze mit Alkylierungsmitteln, z. B. Halogenalkylen, behandelt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäureestern, darin beste-

hend, dass man die Salze der  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure mit Alkylierungsmitteln behandelt.

**Darstellung von Benzoyllupinin.** (No. 129561.

Vom 25. Juni 1901 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Es zeigte sich, dass durch Benzoylierung das unwirksame Lupinin in eine physiologisch stark wirksame Substanz verwandelt werden kann, und zwar entsteht ein Monobenzoyllupinin  $C_{10}H_{18}(COC_6H_5)NO$ . Dieses Product soll zu medicinischen Zwecken Anwendung finden. Es wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 48 bis 49° C. erhalten, ist sehr leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, so gut wie unlöslich in Wasser.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Benzoyllupinin, dadurch gekennzeichnet, dass man Lupinin mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid allein, oder unter Zusatz von Verdünnungsmitteln oder von Alkali oder anderen Basen, wie Pyridin, behandelt.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Der Zoll für schwere Mineralöle und die Gasindustrie.

Von Dr. Krey.

Der Artikel des Herrn Dr. Adolph Frank im 10. Heft dieser Zeitschrift hat bereits im 12. Hefte eine Erwiderung seitens des Herrn Dr. Sachse erfahren, der für Aufrechterhaltung der bisherigen Zölle im Interesse der deutschen Erdölindustrie eintritt, die Dr. Frank in seinem Aufsatz vollkommen ignoriert hat. Aber die von Dr. Frank über die sächs.-thür. Mineralölindustrie und deren Beeinflussung durch die Mineralölzölle geäußerten Ansichten veranlassen mich, nochmals auf den Artikel zurückzukommen. Die Abhängigkeit unserer Mineralöl- und Paraffinindustrie von den bisherigen Zollsätzen ist schon früher von mir in dieser Zeitschrift dargelegt worden (vgl. 1896, 13. Heft). Seit jener Zeit hat sich die Sachlage nicht wesentlich geändert und m. E. sind auch die von Dr. Frank angeführten Gründe nicht derartig stichhaltig, dass eine Änderung im allgemein-wirtschaftlichen Interesse wünschenswerth wäre. — Ganz so neu wie Herr Dr. Frank behauptet, ist ja das Wassergas, über das seit Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts gesprochen und geschrieben worden ist, überhaupt nicht und ganz so ausgeschlossen für Deutschland ist der Humphreys-Glasgow-Process ebenso wenig, wie das gleichfalls von Dr. Frank behauptet wird. In Hamburg, Bremen und Posen bestehen schon seit 1898 städtische Wassergasanstalten, die nach diesem Verfahren rund 18000 Doppel-

centner sächs.-thür. Paraffinöl jährlich verarbeiten; abgesehen von anderen Wassergasanstalten — Königsberg, Plauen, Erfurt u. s. w. — die nach dem Dellwickverfahren Wassergas herstellen, das Herr Dr. Frank überhaupt nicht erwähnt.

Es fragt sich nun, welche Bedeutung die Wassergasindustrie für unser nationales Wirtschaftsgebiet überhaupt und für unsere Gasindustrie hat und ob ein Durchbrechen der bisherigen Zollsätze zu ihren Gunsten eine tiefeinschneidende Benachtheiligung bereits vorhandener Industriezweige rechtfertigt. Unzweifelhaft hat in Amerika das Wassergas eine Zeit lang eine sehr grosse Bedeutung und auch in England einen nicht unerheblichen Antheil an der Beleuchtungsindustrie gehabt. Dem ist heute nicht mehr so. Im Gasjournal 1900 No. 46 äussert sich ein hervorragender Fachmann: „noch vor vier Jahren war in Amerika die Wassergaserzeugung eine so ausgedehnte, dass ca. 80 Proc. des ganzen erzeugten Gasquantums in Wassergas bestand, dass aber heute bereits trotz der seither gestiegenen Kohlenpreise die Wassergaserzeugung jetzt nur noch ca. 60—65 Proc. beträgt und sich dieser Procentsatz fort und ermässigt“ . . . „zur Zeit ist man in Amerika hauptsächlich mit dem Bau von Steinkohlengasanstalten beschäftigt und widmet diesem Zweige neuerdings ganz besondere Aufmerksamkeit.“ Diese Stimme steht in der Litteratur nicht vereinzelt da und daraus ist wohl zu ersehen, dass auch beim Wassergas die Fachgelehrten nicht ganz so einig sind, wie