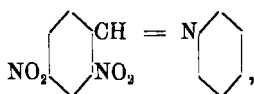


stellte sich der technischen Gewinnung des Indigos auf diese Weise noch eine bedeutende Schwierigkeit entgegen. Bei der Nitrirung des Toluols erhält man neben 60 Proc. o-Nitrotoluol 31 Proc. p-Nitrotoluol, welche für die Darstellung des Indigos nicht zu verwenden sind. Der Vortragende stellte nun im Vereine mit Herrn Dr. Paul Cohn aus dem letzteren o-p-Dinitrobenzaldehyd auf folgendem Wege dar. Das p-Nitrotoluol wurde durch Chlorirung in Nitrobenzylchlorid, dieses durch Nitrirung in o-p-Dinitrobenzylchlorid übergeführt. Das Chlor ist sehr reactionsfähig, lässt sich leicht durch die Acetat-, Hydroxylgruppe etc. ersetzen. Mit Anilin geht die Substanz über in Dinitrobenzylanilin, durch Oxydation in die entsprechende Benzylidenverbindung



aus der man durch Aufspaltung leicht den Aldehyd gewinnen kann. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man anstatt des Anilins Sulfanilsäure verwendet, von der der Dinitrobenzaldehyd leicht durch seine Ätherlöslichkeit getrennt werden kann. Der Vortragende charakterisirt den Aldehyd näher

und geht auf einzelne seiner Reactionen ein. Der Aldehyd, weit reactionsfähiger als der Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd, condensirt sich auch leicht mit Aceton und giebt mit Alkalien — doch müssen letztere schwach sein und bei niedriger Temperatur einwirken, da sonst braune, amorphe Massen entstehen — ein Dinitroindigblau, das stark grünstichig ist, dessen Echtheitsgrad sehr gross ist, das aber gegenüber dem Sonnenlichte im Sommer noch nicht erprobt werden konnte. Andere Versuche mit diesem Dinitrobenzaldehyd führte der Vortragende gemeinsam mit Herrn R. Fritsch aus. Es wurde aus ihm nach der Perkin'schen Reaction die Dinitrozimmtsäure dargestellt, die sich durch directe Nitrirung der Nitrozimmtsäure nicht gewinnen liess, da die zweite Nitrogruppe in die Seitenkette eintrat. Ferner wurde die Dinitrobenzalmalonsäure dargestellt. Endlich erwähnt der Vortragende noch eine Eigenschaft des Dinitrobenzaldehyds. Am Lichte werden seine Lösungen rasch trüb und es scheiden sich Krystalle ab. Wie nach der Analogie mit dem o-Nitrobenzaldehyd vermuthet wurde, der unter diesen Umständen o-Nitrosobenzoësäure liefert, waren sie thatsächlich o-Nitroso-p-Nitrosobenzoësäure. Th. Z.

Patentbericht.

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

Verfahren der Kunstheferebereitung für die Zwecke der Brennerei und Hefefabrikation unter Wegfall der Milchsäuregährung und des Milchsäurezusatzes. (No. 130 072. Vom 28. Juni 1900 ab. Emil Bauer in Raab, Ungarn.)

Das Verfahren verwendet ein aus Bierhefe durch Selbstgährung der Hefe gewonnenes Nährmittel, welches der verzuckerten und mit Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure) angesäuerten Maische, die keinen weiteren Malzzusatz erhält, zugesetzt wird. Die so vorbereitete Maische dient als Hefegut zur Vermehrung der Hefe.

Patentsanspruch: Verfahren der Kunstheferebereitung für die Zwecke der Brennerei- und Hefefabrikation unter Wegfall der Milchsäuregährung und des Milchsäurezusatzes, dadurch gekennzeichnet, dass ein Theil der in üblicher Weise hergestellten süssen Hauptmaische mit Schwefelsäure oder dergl. angesäuert, mit einer mittels Selbstgährung von Bierhefe erhaltenen, vortheilhaft nicht von Hopfenbestandtheilen befreiten Hefelösung versetzt, darauf durch Hitze sterilisirt und wie gewöhnlich mit Mutterhefe oder Reinhefe vergohren wird.

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

Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.

(No. 130 309. Vom 18. November 1900 ab.

Dr. Georg Bethmann in Leipzig.)

Die Untersuchungen des Erfinders haben ergeben, dass sich bei Wädigung der chemischen und

physikalischen Eigenschaften der thierischen Faser auch auf dieser Anilinschwarz in durchaus praktisch verwendbarer und durchführbarer Form erzeugen lässt. Nicht die reducirenden Eigenschaften der Wolle allein, sondern ebenso ihre Fähigkeit, Säuren zu absorbiren und chemisch zu binden, widerstreben der glatten Erzeugung von Oxydationschwarz. Die Neutralisation der Wolle im Verein mit einer derart geleiteten Oxydation, dass der Charakter der Faser erhalten bleibt, erscheint zur Erzielung eines brauchbaren Effectes daher erforderlich. Gemäss der vorliegenden Erfindung wird die Wolle zunächst behufs Neutralisation mit Säuren gekocht und sodann in eine Klotzmischung gebracht, welche einen Überschuss von Chlorat enthält. Derselbe Effect lässt sich erzielen, indem man einen Theil oder die ganze Menge des zur Oxydation Verwendung findenden Chlorats zugleich mit der Säure bei der Neutralisation einwirken lässt. Diese Art der Vorbereitung der Wollfaser sichert die glatte Erzeugung von Anilinschwarz, ohne dass die Faser ihre Walkfähigkeit einbüsst.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle mit Säure angesotten, hierauf mit einer Anilinklotzmischung imprägnirt wird, welche einen Überschuss von Chlorat oder einem ähnlichen Oxydationsmittel über die zur Oxydation des Anilins erforderliche Menge hinaus enthält, und zur Entwicklung der Farbe in üblicher Weise weiter behandelt wird. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wolle oder sonstige thierische Faser zugleich der Wirkung von Säuren und der eines Chlorates oder ähnlichen Oxydationsmittels ausgesetzt wird.

Darstellung eines Fleckwassers aus ätherischen und alkoholischen Flüssigkeiten, Ammoniak, Terpentinöl und Seife. (No. 129 882. Vom 30. Mai 1900 ab. Jacob Georg Schwemmer in Kitzingen a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines aus einer Mischung von ätherischen und alkoholischen Flüssigkeiten mit Terpentinöl bestehenden Fleckwassers, dadurch gekennzeichnet, dass man den sonst nicht mischbaren Flüssigkeiten zwecks Beförderung der Vermischung neben Ammoniak eine alkoholische Seifenlösung zusetzt.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässerigen Lösungen. (No. 130 284. Vom 19. Mai 1901 ab. Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G. in Stassfurt.)

Cyannatrium krystallisiert mit 2 Mol. Wasser. Der Entfernung dieses Krystallwassers oder der directen Abscheidung des wasserfreien Cyannatriums aus der wässerigen Lösung stellen sich im Grossbetriebe erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Es wurde nun gefunden, dass sich diese Schwierigkeiten dann überwinden lassen, wenn man nicht Werth darauf legt, ein cyankaliumfreies Cyannatrium zu gewinnen. Verdampft man nämlich in geeigneter Weise möglichst reine Lösungen von Cyannatrium und Cyankalium in beliebigen Mischungsverhältnissen, dann fallen bei zunehmender Concentration wasserfreie Salzgemenge von Cyankalium und Cyannatrium aus. Wenn man dafür sorgt, dass Cyankalium stets im grossen Überschuss, mindestens aber im Verhältniss von 2 Mol. KCN und 1 Mol. NaCN vorhanden ist, dann fällt stets ein diesem Verhältnisse annähernd zusammengesetztes wasserfreies Salz mit einem Cyangehalte von ca. 43,5 Proc. aus. Durch grösseren oder geringeren Zusatz von Cyannatrium lässt sich dieser Procentsatz erhöhen oder vermindern.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässerigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung der Cyannatriumlösung in Gegenwart von Cyankalium erfolgt. 2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyannatriumlösung zu festem Cyankalium unter Verdampfung des Wassers zugesetzt wird. 3. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass Cyankalium und krystallwasserhaltiges Cyannatrium gemeinsam erhitzt werden.

Brikettirung von Cyankallium. (No. 129 863. Vom 8. Juni 1901 ab. Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G. in Stassfurt.)

Es wurde gefunden, dass das übliche Umschmelzen des pulverförmigen Cyankaliums durch sachgemässes Brikettiren nicht allein überflüssig gemacht wird, sondern dass dadurch auch eine Form erzielt wird, welche die Handhabung und Dosirung dieses so giftigen Körpers bequemer und ungefährlicher macht. Bei den Versuchen ergab sich, dass die Briket-

tirung von reinem pulverförmigen Cyankalium wohl angängig ist, dass aber die erhaltenen Briketts nicht die nöthige Festigkeit besaßen, weil die einzelnen Krystallkörner nicht fest genug mit einander verkittet waren. Dieser Übelstand wird jedoch beseitigt, wenn man dem pulverförmigen Cyankalium eine mehr oder minder grosse Menge Cyannatrium hinzufügt, oder z. B. direct das vortheilhaft nach dem Verfahren des Patentes 130 284 (siehe vorstehend) dargestellte Gemisch von Cyankalium-Cyannatrium verwendet und diese Mischung so weit trocknet, dass beim nachfolgenden Brikettiren — Zusammenpressen unter hohem Druck — ein Anbacken an den Pressformen vermieden wird. Der Zusatz von Cyannatrium als Bindemittel beim Brikettiren des Cyankaliums bietet gegenüber allen anderen etwa in Anwendung gebrachten Bindemitteln noch den Vortheil, dass dadurch der Cyangehalt des Productes erhöht wird, da Cyankalium nur 40 Proc., Cyannatrium aber 53,06 Proc. Cyan enthält.

Patentanspruch: Verfahren zur Brikettirung von Cyankalium, dadurch gekennzeichnet, dass Cyankalium mit Cyannatrium gemischt wird und dann einem hohen Drucke ausgesetzt wird.

Reduction aromatischer Nitrokörper zu Aminen. (No. 130 742. Vom 15. Mai 1901 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Die elektrolitische Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen konnte bis jetzt nur in saurer Lösung oder Suspension durchgeführt werden. Es hat sich nun ergeben, dass es gelingt, Nitrokörper in alkalischer und alkalischhaltiger Suspension zu den Aminen zu reduciren, wenn man eine Kupferkathode event. unter Zusatz von Kupferpulver verwendet. Das Verfahren hat bei allen bisher geprüften Nitrokörpern zum Ziele geführt; mit seiner Hilfe gelingt es z. B. auch, das m-Nitranilin, woraus Elbs und Kopp nach ihrer Methode kein Diamin erhalten konnten, glatt zum m-Phenylendiamin zu reduciren. Die Stromausbeuten sind, sofern nicht das gebildete Amin sich durch das Alkali chemisch verändert, meist nahezu quantitativ. Die Isolirung der Basen, namentlich der flüssigen, ist eine sehr einfache und geschieht nach einer der üblichen Methoden. Mit der elektrolitischen Reduction der Nitrokörper in alkalischhaltiger Flüssigkeit kann eine Gewinnung von Alkali und Chlor verbunden werden, was einen erheblichen Vortheil dieser alkalischen Reductionsmethode gegenüber der in saurer Lösung bedeutet.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolitischen Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen, darin bestehend, dass man die Nitroverbindungen in wässriger alkalischer oder alkalischhaltiger Flüssigkeit mittels einer Kupfer- oder verkupferten Kathode mit oder ohne Zusatz von Kupferpulver der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt.

Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. (No. 130 119. Vom 14. August 1900 ab. Basler Chemische Fabrik in Basel.)

Es wurde ein neues Verfahren für die Darstellung

von Sulfinsäuren gefunden, welches ermöglicht, mit nur wenig Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen Diazosalze in guter Ausbeute in Sulfinsäuren überzuführen. Versetzt man eine schwefelsaure Diazolösung mit schwelliger Säure und wenig Kupfersulfat, so findet nur wenig oder keine Sulfinsäurebildung statt; setzt man zu einem solchen Gemisch noch Alkohol hinzu, so wird ziemlich viel von der Diazoverbindung in Sulfinsäure übergeführt. Rascher als die schwefelsauren reagiren die salzsaurer Diazosalze mit Alkohol, schwelliger Säure und wenig Kupfersulfat, wobei noch mehr Sulfinsäure gebildet wird. Eine noch bessere Ausbeute an Sulfinsäuren erhält man, wenn man die Diazolösungen zunächst mit wenigstens so viel Natrium-

bisulfit vermischt, dass sämtliche freie Mineralsäure und der an der Diazogruppe vorhandene Säurerest in Natriumsulfat bez. Natriumchlorid und die Diazoverbindung somit in ein schwelligsaures Diazosalz umgewandelt werden können, und dann schwellige Säure, Alkohol und wenig Kupfersulfat hinzusetzt; die Diazoverbindung wird dann fast vollständig in Sulfinsäure übergeführt.

Patentanspruch: Verfahren der Überführung aromatischer Diazoverbindungen in Sulfinsäuren durch schwellige Säure und Kupfer, Kupferoxyd oder Kupfersalz, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Gegenwart von Alkohol, Natriumbisulfit und einer nur geringen Menge von Kupfer, Kupferoxyd oder Kupfersalz ausgeführt wird.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Der Aussenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika in Waaren der chemischen Industrie während des Fiscaljahres 1900/1901.

M. Der Aussenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika während des mit dem 30. Juni 1901 abgeschlossenen Fiscaljahres wird durch eine Abnahme der Einfuhr auf der einen Seite und eine Zunahme der Ausfuhr auf der anderen charakterisirt. Der Gesamtwert der Einfuhr betrug nämlich Doll. 823 172 165; dem vorhergehenden Fiscaljahre gegenüber, in welchem sich derselbe auf Doll. 849 941 184 stellte, repräsentirt dies eine Abnahme um Doll. 26 769 019 oder etwas über 3 Proc.; die Einfuhr ist damit hinter derjenigen der Jahre 1890/91, 1891/92 und 1892/93 zurückgeblieben. Andererseits ist die Ausfuhr von Doll. 1 394 483 082 auf Doll. 1 487 764 991 gestiegen; die Zunahme stellt sich hiernach auf Doll. 93 281 909 oder $6\frac{1}{2}$ Proc. Die Balance hat sich in Folge dessen abermals gewaltig zu Gunsten der Vereinigten Staaten verändert: belief sich der Mehrbetrag der Ausfuhr über die Einfuhr i. J. 1898/99 auf Doll. 529 874 813 und i. J. 1899/1900 auf Doll. 544 541 898, so betrug er im vergangenen Jahre Doll. 664 592 826.

Bei der Einfuhr ist insofern eine Verschiebung eingetreten, als der Werth der „articles in a crude condition which enter into the various processes of domestic industry“ von Doll. 299 351 033 oder 36,05 Proc. der Gesamteinfuhr auf Doll. 270 952 266 bez. 33,54 Proc. zurückgegangen ist. Ebenso ist der Werth der „articles wholly or partially manufactured for use as materials in the manufactures and mechanic arts“ von Doll. 80 575 042 oder 9,70 Proc. auf Doll. 74 866 086 oder 9,27 Proc. gesunken. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass diese Abnahme zum grossen Theile auf während des vergangenen Jahres gezahlte niedrigere Preise zurückzuführen ist. So stellt sich z. B. der Werth der Einfuhr von unverarbeitetem Kautschuk um 10 Proc. niedriger als im Vorjahre, während die importirte Quantität um 10 Proc. grösser war. Auch die Durchschnittspreise fast aller anderen Rohmaterialien sind gesunken.

Auch die zu den „manufacturers' materials“ gehörige Waarengruppe „Chemikalien, Drogen und Farbstoffe“ macht von dem Vorstehenden keine Ausnahme, wenngleich der Rückgang hier nur ein unerheblicher ist. Der Werth der Einfuhr dieser Artikel fiel von Doll. 53 705 152 auf Doll. 53 508 157, also nur um ca. Doll. 200 000, indessen übersteigt er denjenigen des Jahres 1898/99, in welchem sich die Einfuhr auf Doll. 42 681 504 stellte, um fast 11 Mill. Doll. Einen erheblichen Rückgang weisen insbesondere verschiedene Natronartikel auf.

Auch bei der Ausfuhr aus den Vereinigten Staaten ist eine ähnliche Veränderung eingetreten: während nämlich der Werth der exportirten landwirtschaftlichen Producte von Doll. 835 858 123 oder 60,98 Proc. der ganzen Ausfuhr auf Doll. 943 811 020 oder 64,62 Proc., d. h. um Doll. 107 952 897 gestiegen ist, weist die Ausfuhr von in der Union selbst erzeugten Fabrikaten einen Rückgang von Doll. 433 851 756 oder 31,65 Proc. auf Doll. 412 155 066 oder 28,22 Proc., d. h. um Doll. 21 696 690 auf. Indessen beruht auch hier die Zunahme der landwirtschaftlichen Ausfuhr einerseits zum grossen Theile auf der Erhöhung der Ausfuhrpreise. Dies ist besonders mit der Cottonausfuhr der Fall, deren Werth um Doll. 71 840 706 gestiegen ist. Der Rückgang in der Ausfuhr von Fabrikaten erklärt sich aber grossentheils dadurch, dass in die letztjährige Statistik die Exporte nach den Hawaii-Inseln und Portorico, welche der Hauptsache nach in verarbeiteten Artikeln bestehen und einen Werth von ca. 20 Mill. Doll. gehabt haben, nicht mehr mit aufgenommen worden sind. Dazu kommt, dass die Ausfuhrpreise der Fabrikate durchschnittlich gefallen sind, und ferner die verringerte Nachfrage seitens des Auslandes — in Europa eine Folge der daselbst herrschenden industriellen Depression, in Ostasien eine Folge der chinesischen Wirren. Der Preisrückgang hat sich insbesondere bei der Ausfuhr von Mineralöl fühlbar gemacht, deren Menge um 62 Mill. Gallons gestiegen, deren Werth aber um fast 4 Mill. Doll. zurückgegangen ist. Den grössten Ausfall — ca. $4\frac{1}{2}$ Mill. Doll. — weisen die Eisen- und Stahlartikel auf.