

douinsche Reaktion (Schütteln des Zuckers mit Salzsäure und Sesamöl) aus. Statt des bekannten Rot trat aber eine grüne und schließlich blau-violette Färbung ein. Da aber nach Bishop Sesamöl, das einige Tage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war, mit starker Salzsäure intensive grüne Farben erzeugt, und da ferner das verwendete Sesamöl in der Tat diese Reaktion gab, so schließt der Vortragende daraus, daß das anormale Verhalten allein seinen Grund hatte in dem gleichzeitigen Auftreten beider Reaktionen. Durch diesen Zufall auf die Bishopsche Reaktion aufmerksam gemacht, beschäftigte sich der Vortragende etwas eingehender mit derselben und kam zu folgendem Schluß: Da diese Grünfärbung zweifellos zu stande kommt durch Einwirkung der beim Ranzigwerden des Sesamöles entstehenden Aldehyde auf das rote Öl (Bestandteil des Sesamöles), so müssen auch andere verdorbene Fette, da auch sie Aldehyde enthalten, beim Schütteln mit Salzsäure und Sesamöl diese grüne Farbe annehmen, was der Vortragende in der Tat bestätigt fand.

Diese Beobachtung hat besonderen Wert als Ergänzung der Bellierschen Reaktion. Bellier hat gefunden, daß Sesamöle beim Schütteln mit Salpetersäure und Resorcin intensive Färbungen geben. Da Bellier aber keine weiteren Angaben macht, so hat der Vortragende untersucht, ob nicht andere Phenole diese Reaktion auch hervorrufen, und fand, daß solche Phenole, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung besitzen, diese Reaktion zu liefern im stande sind. Die Reaktion versagt aber bei belichtet gewesenen Ölen. Tritt

sie also nicht ein, so kann mit Hilfe der vorher erwähnten Reaktion entschieden werden, ob es sich um belichtet gewesene Öle oder um solche Öle handelt, die die Belliersche Reaktion auf keinen Fall geben würden.

In der Bishop-Kreischen Reaktion (Schütteln ranziger Fette mit frischem Sesamöl und Salzsäure) können an Stelle des Sesamöles, wie Dr. Kreis gefunden hat, auch diejenigen Phenole Anwendung finden, die die Belliersche Reaktion liefern (Resorcin, Phloroglucin und Naphtoresorcin in ätherischer Lösung). Es entstehen dabei intensive Färbungen, die an Anilinfarben erinnern.

Da bei dieser Reaktion das rote Öl des Sesamöles ersetzt ist durch Phenole, so glaubt der Vortragende annehmen zu dürfen, daß das rote Öl wahrscheinlich phenolartiger Natur sei, und in der Tat gibt Sesamöl (wenigstens solches, das sich mit Salpetersäure grün färbt) mit Diazonaphthalinsulfosäure und nachherigem Alkalisieren einen Azo-farbstoff.

Zum Schluß seien obige Ausführungen durch ein kleines Schema wiedergegeben:

Baudouinsche Reaktion: Rotes Öl des Sesamöles + Aldehyd (Furol direkt oder aus Zucker).

Bishopsche Reaktion: Rotes Öl des Sesamöles + Aldehyde (aus ranzigem Sesamöl).

Bishop-Kreische Reaktion: Rotes Öl des Sesamöles + Aldehyde (aus anderen ranzigen Ölen).

Kreische Reaktionen: Phenole + Aldehyde (aus ranzigen Ölen).

Patentbericht.

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

Verfahren der Bleichung mit Chlor. (No. 139833. Vom 10. April 1901 ab. George Jone Atkins in Tottenham, England.)

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren der Bleicherei vermittels Chlor unterscheidet sich von dem bislang bekannt gewordenen, demselben Zweck dienenden Verfahren dadurch, daß an Stelle der bis heute zu diesem Zweck fast einzig benutzten unterchlorigsauren Salze, z. B. Chlorkalk, die jetzt vorwiegend auf elektrolytischem Wege gewonnenen chlorathaltigen Chlorsalze verwendet werden. Solche Salzgemische besitzen für den vorliegenden Zweck die außerordentlich wertvolle Eigenschaft, mit Säure oder sauren Salzen zusammengebracht das Chlor nur träge zu entwickeln, so daß sich dasselbe, unabhängig davon, ob die erforderliche Säuremenge auf einmal oder portionenweise zugesetzt wird, dauernd im Entstehungszustande befindet.

Patentansprüche: 1. Verfahren der Bleichung mit Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß die zu bleichenden Stoffe während des gesamten Bleichvorganges der Einwirkung von ununterbrochen entstehendem Chlor ausgesetzt werden, indem man das Chlor aus einem Gemisch von Chlorat oder Perchlorat oder einem Gemenge beider und Chlorid

vermittels Säuren oder Salze in Gegenwart der zu bleichenden Stoffe entwickelt. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der fertigen, trockenen Chlorat- oder Perchlorat-Chloridgemische Flüssigkeiten verwendet werden, welche, wie z. B. Seewässer, Kochsalzlösungen u. dergl. Chlorsalzlösungen, der Elektrolyse unter den bekannten Bedingungen, bei welchen neben unverändertem Chlorid als Endprodukte Chlorat bez. Perchlorat oder auch beide entstehen, unterworfen gewesen sind.

Erzeugung von Reserve- und Ätz-Effekten in der Zeugdruckerei oder zur Zerstörung von Azofarben auf Textilstoffen. (No. 138503. Vom 13. März 1902 ab. Dr. Edmund Knecht in Manchester.)

Der Erfinder verwendet für den in Rede stehenden Zweck als Reduktionsmittel die Salze des Titanoxyduls Ti_2O_3 , wie z. B. des Titantrichlorids (Titanchlorurs) $TiCl_3$. Diese Titanoxydulsalze zeichnen sich durch ihre außerordentlich starke Reduktionskraft aus und können aus diesem Grunde die gegenwärtig im Gebrauch befindlichen, obengenannten Reduktionsmittel mit großem Vorteil ersetzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Reserve- und Ätz-Effekten in der Zengdruckerei, oder zur gänzlichen Zerstörung von Azofarben auf Textilstoffen, gekennzeichnet durch die Anwendung

eines Titanoxydusalzes, welches als Schutzfarbe, Ätzpaste oder in Lösung zur Verwendung kommt.

Färben von Lederarten von mineralischer oder pflanzlich-mineralischer Gerbung mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen. (No. 139 858; Zusatz zum Patente 139 059 vom 29. Januar 1901. Dr. Carl Dreher in Freiburg i. B.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 139 059 geschützten Verfahrens dahin, daß, statt beim Färben von Leder mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen basische Chrom- oder Aluminiumsalze mit zu verwenden, zum Färben solche Lederarten verwendet werden, welche von der Gerbung her Chromoxyde oder Aluminiumoxyde eingelagert enthalten, also Lederarten mineralischer Gerbung, wie Chromleder und Alaunder, oder auch Lederarten von gemischter pflanzlich-mineralischer Gerbung.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Estern der Cellulose. (No. 139 669. Vom 25. November 1899 ab. Dr. Alfred Wohl in Charlottenburg.)

Es wurde gefunden, daß man durch Zusatz von Pyridin die Reaktion von Acetylchlorid auf die in beiden Substanzen unlösliche Cellulose in unerwartet günstiger Weise leiten kann. Man kann gewöhnliches, grob geschnittenes Papier direkt in Celluloseester überführen, wobei z. B. Chinolin ebenso wie Pyridin wirkt. Die Temperatur, bei welcher die Cellulose angegriffen wird, liegt bei Zugabe der berechneten Menge Pyridin unterhalb 100° und läßt sich durch Anwendung eines Überschusses von Pyridin beliebig bis auf etwa 150° erhöhen. Um eine schnelle Umwandlung der Cellulose zu erzielen, ist es notwendig, ein Lösungsmittel für den gebildeten Celluloseester hinzuzufügen, um dadurch immer neue Schichten der unlöslichen Cellulose freizulegen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Estern der Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulose in Gegenwart von Pyridin bez. einer anderen tertiären Base und eines Lösungsmittels für den darzustellenden Ester, wie z. B. Nitrobenzol, mit einem organischen Säurechlorid behandelt.

Darstellung alkylierter und arylierter Amidochlorfluorane. (No. 139 727. Vom 17. Juni 1902 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung alkylierter und arylierter Amidochlorfluorane, darin bestehend, daß man Fluoresceinchlorid bez. Dichlorfluoresceinchlorid mit den salzauren Salzen der aromatischen und fetten Amine bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink unter gleichzeitiger Vermeidung eines größeren Überschusses an basischen Zusätzen auf etwa 160 bis 170° erhitzt.

Reduktion von Indigo. (No. 139 567. Vom 7. Februar 1902 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das Verfahren ist ein Kombinationsverfahren, bei dem die Entstehung von Hydrosulfit, und zwar unter der Wirkung des elektrischen Stromes mit der Umsetzung des Hydrosulfits mit Indigo in eine Operation vereinigt ist. Man kann mit und ohne Diaphragma arbeiten und beliebige Elektroden wählen. Bei Anwendung eines Diaphragmas kann an der Anode Salzlösung oder Säure sein. Die Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen gewählt werden. Das Verfahren kann außerdem so geleitet werden, daß direkt ein festes, selbst an der Luft ziemlich beständiges Indigeweißpräparat gewonnen wird, indem man dafür sorgt, daß die Flüssigkeit während der Elektrolyse nicht oder nur schwach alkalisch wird; anderenfalls erhält man eine Käse.

Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion von Indigo, darin bestehend, daß man Sulfatlösungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Indigo elektrolysiert.

Klasse 23: Fett- und Ölindustrie.

Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Anwendung von Indol. (No. 139 822. Vom 23. Juli 1899 ab. Heine & Co. in Leipzig.)

Es wurde gefunden, daß manche der wichtigsten und wertvollsten ätherischen Öle, wie Jasminblütenöl, Neroliöl u. s. w., als stickstoffhaltigen Bestandteil das Indol enthalten und daß das letztere ein wesentlicher Faktor für das Zustandekommen des lieblichen Geruches dieser Öle ist. Weitere Versuche mit dem reinen, synthetischen Indol ergaben, daß dasselbe, an sich bekanntlich von einem betäubenden und wenig angenehmen Geruch, in seinen Lösungen in geeigneten indifferenten Agentien, wie Spiritus, Ölen, Fetten, Wässern, bei passenden Verdünnungen dieser Lösungen einen lieblichen, jasminähnlichen und fruchtartigen Geruch entwickelt. Besonders bemerkenswert ist die weitere Beobachtung, daß ein Zusatz des Indols bez. seiner Lösungen in geeigneten Mengen zu anderen Riechstoffen und deren Mischungen bez. zu den in natürlichen, ätherischen Ölen vorkommenden Bestandteilen die Frische und Intensität des Geruches der Kompositionen in hervorragendem Maße günstig beeinflußt.

Patentanspruch: Darstellung synthetischer Blumengerüche durch Mischen von Indol oder seiner Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln mit anderen Riechstoffen.

Darstellung von künstlichem Cassieblütenöl. (No. 139 635. Vom 17. Juli 1902 ab. Schimmel & Co. in Militz-Leipzig.)

Ohne Verwendung von Decylaldehyd (vgl. Anspruch 2) kann man zur Darstellung von künstlichem Cassieblütenöl folgende Gewichtsmengen anwenden: 550 Gewichtsteile Salicylsäuremethylester, 200 Benzylalkohol, 80 Linalool, 12 Geraniol, 28 Terpineol, 20 Jonon, 60 Iron, 30 Cuminaldehyd.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Cassieblütenöl (Akazienblütenöl), dadurch gekennzeichnet, daß man einem Gemisch von Salicylsäuremethylester und Benzylalkohol die folgenden Stoffe: Linalool, Geraniol, Terpineol,

Jonon, Iron und Caminaldehyd hinzufügt. 2. Eine Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man den im ersten Anspruch angeführten Stoffen Decylaldehyd oder Octaldehyd oder Nonylaldehyd hinzusetzt.

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

Herstellung celluloidartiger Massen. (No.

140 164. Zusatz zum Patente 128 120¹⁾ vom 21. März 1901. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Patentanspruch: Neuerung in dem durch das Patent 128 120 geschützten Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort verwendeten Kampfersatzmittel in der Celluloidfabrikation hier die analogen Verbindungen: Triphenylthiophosphat, Trikresylthiophosphat oder Trinaphthylthiophosphat verwendet.

Herstellung celluloidartiger Massen. (No.

139 589. Vom 30. September 1900 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Bei Versuchen zur Auffindung eines brauchbaren Kampfersatzes bei der Herstellung von Celluloid wurde gefunden, daß die Phenoester der Kohlensäure große Lösungsfähigkeit für Nitrocellulose besitzen und sich sehr gut als Kampfersatz bei der Celluloidfabrikation eignen, da das mit ihnen hergestellte Celluloid frei von dem unangenehmen Kampfergeruch und verhältnismäßig schwer brennlich ist. Beispiel: 35 kg Diphenylkarbonat werden mit 60 kg Nitrocellulose event. unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels für das Karbonat gemischt und nach der in der Celluloidfabrikation üblichen Weise weiter verarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man den zur Celluloidherstellung bisher verwendeten Kampfer ganz oder teilweise durch die Kohlensäureester des Phenols, der Kresole oder Naphtole ersetzt.

Herstellung celluloidartiger Massen. (No.

139 738. Vom 14. Dezember 1901 ab. Dr. J. N. Goldsmith und British Xylonite Company, Ltd. in London.)

Nach vorliegendem Verfahren wird der im gewöhnlichen Celluloid enthaltene Kampfer durch Ester der Sebacinsäure ersetzt. Beispiel: 100 Teile Nitrocellulose werden mit 40 Teilen Sebacinsäure-Äthylester in alkoholischer Lösung verarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer celluloidartigen Masse, dadurch gekennzeichnet, daß der im gewöhnlichen Celluloid enthaltene Kampfer ganz oder teilweise durch einzelne oder mehrere saure oder neutrale Ester der Sebacinsäure ersetzt wird.

Herstellung celluloidartiger Massen. (No.

139 905. Zusatz zum Patente 138 783²⁾ vom 25. Juli 1901. H. E. Franquet in Paris.)

Im Patent 138 783 ist ein Verfahren zur Herstellung einer celluloidähnlichen Masse beschrieben, welche durch Zusatz von Kasein zu gewöhnlichem Celluloid erhalten wird. Man kann nun an Stelle des reinen Kaseins dem Celluloid eine Verbindung von Kasein mit einem Metalloxyd zusetzen. Das nach diesem Verfahren erzeugte Produkt hat sämtliche Eigenschaften des gewöhnlichen Celluloids und kann dieses in allen seinen Anwendungsbereichen ersetzen.

Patentanspruch: Eine Weiterbildung des durch Patent 138 783 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man der mit einer alkoholischen Kampferlösung behandelten Nitrocellulose unlösliche Kaseinate zusetzt und die Mischung in der für Celluloid üblichen Weise weiter verarbeitet.

Kaltvulkanisieren von Kautschuk bez. Kautschukgegenständen. (No. 139 829.

Vom 19. Juni 1901 ab. Friedr. Boegel in Altötting, Oberbayern.)

Durch Anwendung des vorliegenden Verfahrens wird die Feuergefährlichkeit der Kaltvulkanisierung beseitigt und die Gesundheitsschädlichkeit auf ein Minimum reduziert.

Patentanspruch: Das Verfahren zum Kaltvulkanisieren von Kautschuk bez. Kautschukgegenständen, darauf beruhend, daß man Chlorschwefel mit leichten, aber nicht flüchtigen Mineralölen im spezifischen Gewicht von 0,835—0,885, wie z. B. Vaselinöl, Spindelöl, Thüringer Paraffinöl und dgl., also mit Mineralölen, welche zwischen den Leuchtölen und den schweren Mineralschmierölen rangieren, verdünnt und in den so verdünnten Chlorschwefel die zu vulkanisierenden Gegenstände eintaucht oder einlegt.

Herstellung eines Isoliermittels für elektrische und andere Zwecke. (No. 139 845.

Vom 20. März 1902 ab. Dr. Fritz Basenau in Amsterdam.)

Das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Produkt hat Ebenholzfarbe, erwacht bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwa 70° C.), wird beim Erkalten schnell wieder hart, ist von besonders gater Geschmeidigkeit, so daß es sich auch vorzüglich zum Überziehen von Drähten eignet, besitzt absolute Isolierfähigkeit und wird durch starke Salzsäure und Essigsäure, verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure, Ammoniak, Alkalien, Wasser, auch Salzwasser, nicht im mindesten angegriffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Isoliermaterials für elektrische und andere Zwecke, darin bestehend, daß man durch Erhitzen unter Luftabschluß von flüchtigen, übelriechenden, insbesondere schwefelhaltigen Verbindungen gereinigten Asphalt bei einer oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur mit Petroleum innig mischt unter Zufügen einer Lösung von essigsaurer Tonerde sowie von Alkali und Harz.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legierungen (ausser Eisenhüttenwesen).

Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen. (No. 139 715. Vom 9. März 1901 ab. Charles Nathaniel Lowe Shaw in London.)

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 113.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1903, 166.

Die vorliegende Erfindung bezweckt eine vollkommene Abscheidung des Schwefels aus dem Erze, so daß kein Sulfid oder Sulfat entsteht, und erreicht diesen Zweck in kürzerer Zeit als die altbekannte oxydierende Röstung.

Patentanspruch: Verfahren der Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen durch Rösten der Erze unter Zuschlag von Einfachschwefelalkalien oder von bei Erhitzung Einfachschwefelalkali bildenden Stoffen und nachfolgend bewirkte Selbstoxydation an der Luft, dadurch gekennzeichnet, daß Kohle im Überschuß zugesetzt und die Masse auf etwa 400 bis 450° C. erhitzt wird, zu dem Zweck, die Bildung von Polysulfiden zu verhindern und das Eisen im Oxyd (Fe_2O_3) überzuführen.

Auslaugen oxydischer oder gerösteter Kupfererze mittels Ammoniak. (No. 139714. Vom 16. August 1900 ab. Acide Froment in Traversella in Italien.)

Patentanspruch: Verfahren zum Auslaugen oxydischer oder gerösteter Kupfererze mittels Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß der Ammoniaklösung freier Stickstoff hinzugesetzt wird, zu dem Zwecke, die Lösungsfähigkeit des Ammoniaks für Kupferoxyd zu erhöhen.

Darstellung von Aluminium. (No. 140231. Vom 3. Januar 1902 ab. Walter Rübel in Berlin.)

Als Ausgangsstoff für das Verfahren dient ein möglichst reiner Ton. Der Ton wird zunächst bei etwa 1800° geglüht, sodann gemahlen und mit künstlichem Calciumphosphat, Schwefelsäure und Petroleum zu einem Brei verarbeitet. Der Brei wird in Tiegel gefüllt und diese unter möglichster Verhinderung des Luftzutritts, beispiels-

weise in Kohlenstaub verpackt, bei etwa 1200 bis 1600° geglüht. Nach dem Erkalten besteht der Tiegelinhalt aus zwei Schichten, einer oberen, meist pulvriegen Schlackenschicht, und einem unteren Metallregulus aus Aluminium, welches unter Umständen mehr oder weniger durch geringe Prozentsätze Phosphor oder Silicium aus der Tiegelwandung verunreinigt ist. Ein derartiges Aluminium kann durch Umschmelzen mit Kalk in bekannter Weise von diesen Verunreinigungen befreit werden. Es werden beispielsweise 4 kg geglühter Ton, 700 g Beinschwarz, 600 g 60 grädige Schwefelsäure und 600 ccm Petroleum gemischt und im Tiegel etwa $\frac{3}{4}$ Stunde geglüht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, daß geglühter und gepulvter Ton im Gemisch mit Calciumphosphat, Schwefelsäure und einem kohlenstoffhaltigen Stoff unter möglichstem Luftabschluß geglüht wird.

Darstellung von Nickel aus Nickelerzen. (No. 140232. Vom 1. Mai 1902 ab. Franz Josef Bergmann in Neheim a. Ruhr.)

Der Erfinder gewinnt Nickel, indem er die in bekannter Weise bis zur Reduktion vorbereiteten Nickeloxydverbindungen unter Zusatz von Phosphoreisen zum Schmelzen bringt. Durch die Gegenwart von Phosphor werden die Sauerstoffverbindungen des Nickels zu Nickel reduziert, und die Entfernung des Eisens durch Verschlackung bewirkt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nickel aus Nickelerzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelerze in bekannter Weise oxydiert und dann durch Verschmelzen mit Phosphoreisen reduziert werden.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Ein- und Ausfuhr des deutschen Zollgebiets an Steinkohlen, Braunkohlen, Koks, Briketts und Torf im Jahre 1902.

	Dezember 1902 t	Dezember 1901 t	Januar bis Dezember 1902 t	Januar bis Dezember 1901 t
Steinkohlen.				
Einfuhr	570 427	506 471	6 425 658	6 297 389
Davon aus:				
Belgien	41 511	39 437	496 083	457 623
Frankreich	532	265	6 343	3 664
Grossbritannien	459 203	414 019	5 192 147	5 205 664
Niederlande	14 224	11 679	171 755	127 108
Österreich-Ungarn	52 230	38 008	542 312	484 130
Vereinigte Staaten von Amerika		1 670	5 101	5 694
Britisch Australien	1 257	1 106	5 404	8 153
übrige Länder	1 470	287	6 513	5 353
Ausfuhr	1 564 434	1 374 571	16 101 141	15 266 267
Davon nach:				
Freihafen Hamburg	61 748	66 445	662 561	720 240
Freihafen Bremerhaven, Geestemünde . . .	28 653	10 598	238 661	201 474
Belgien	191 854	179 328	2 217 419	1 761 791
Dänemark	11 954	4 851	81 953	50 945
Frankreich	94 612	51 521	980 867	796 987
Grossbritannien	3 357	3 739	30 838	32 526