

Patentbericht.

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

Beizen von Wolle. (No. 115 248. Vom 18. Jan. 1898 ab. Otto Paul Amend in New York.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Beizen von Wolle mit einer Chromsäurelösung bei einer solchen Temperatur, bei welcher die Faser nicht oxydiert wird, und unter nachfolgender Behandlung mit einem Reductionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die so behandelte Wolle alsdann der Einwirkung eines Neutralisierungsmittels unterworfen wird, um von der Wollfaser die dem Färbebad schädlichen Säuren zu entfernen. 2. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren mit einer Vorbehandlung mit einer verdünnten Säure ausgeführt, welche Chromsäure nicht reducirt, worauf die Behandlung nach Anspruch 1 unter Weglassung der Behandlung mit einem Neutralisationsbad folgt. 3. Das durch Anspruch 2 gekennzeichnete Verfahren unter nachfolgender Behandlung der Wolle mit einem Neutralisationsmittel.

Überführung von Pflanzenfaserstoffen, insbesondere Baumwollgewebe in ein pergamentartiges Product. (No. 115 856. Vom 22. October 1899 ab. Erste Oesterreichische Sodaefabrik in Hruschau.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines celluloid- oder pergamentartigen, als Ersatz für Pergament, Celluloid, Guttapercha, Kautschuk und dergl. verwendbaren Productes aus Cellulose, insbesondere aus Baumwollgewebe beliebiger Art, wie Kattun, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe nach Patent 70 999 mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff — welch letzterer jedoch anstatt flüssig in Dampfform angewendet wird — behandelt und das dadurch in ein gelbbraunes durchscheinendes Product übergeführte Gewebe durch Wasser bewegt wird, worauf es zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei etwa 100° C. getrocknet und das so erhaltene harte, brüchige Material durch Einbringen in eine vortheilhaft 5-proc. Essigsäurelösung wieder dehnbar gemacht, schliesslich ausgewaschen und abermals getrocknet wird.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen. (No. 116 090. Vom 1. Juni 1899 ab. Thaddée Gladys in Montréal b. Marseille.)

Der Zweck des Verfahrens ist die Trennung des Calciumtartrats vom Kaliumbitartrat, die beide in Weinrückständen enthalten sind, und ferner die Umwandlung dieses Calciumtartrats in Kaliumbitartrat. Der Grundgedanke des Verfahrens ist der folgende: Behandlung concentrirter salzsaurer Lösungen des Calciumtartrats und des Kaliumbitartrats entweder mit Natriumbisulfit oder mit Kalkhydrat und schwefliger Säure, die nach einander zugesetzt werden. Durch diese Behandlungen

wird das Kaliumbitartrat zuerst, und zwar in der Kälte gefällt, wogegen das Calciumtartrat in Lösung bleibt.

I. Man bildet zunächst eine salzsäure Lösung, die in der Kälte mit den in Weinrückständen enthaltenen weinsauren Salzen (Calciumtartrat und Kaliumbitartrat) gesättigt ist. Andererseits bereitet man im Voraus eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumbisulfit (35 bis 36° Bé.). Durch einen vorgängigen Versuch wird die Menge Bisulfit bestimmt, die man anwenden muss, um die Fällung des in den weinsauren Flüssigkeiten vorher bestehenden Kaliumbitartrats zu erlangen. Sodann mischt man die salzsäuren Flüssigkeiten und die Natriumbisulfitlösung in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Gefäß. Die Fällung des Kaliumbitartrats vollzieht sich sehr rasch. Dieses Bitartrat wird gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet. Wenn man das in den weinsauren Flüssigkeiten enthaltene Calciumtartrat in Kaliumbitartrat umwandeln will — und zwar, um in einer einzigen Operation eine grössere Ausbeute an Kaliumbitartrat zu erlangen —, so setzt man den zu behandelnden Flüssigkeiten ein lösliches Kaliumsalz (vorzugsweise Chlorkalium) und ferner proportional dem Chlorkalium eine neue Menge Natriumbisulfit zu.

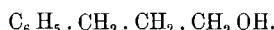
II. Ebenso wie bei der ersten Verfahrensweise bereitet man eine salzsäure Lösung, die in der Kälte mit weinsauren Salzen gesättigt ist. Andererseits bereitet man Kalkhydrat in Pulverform und eine wässrige Lösung von schwefliger Säure, die 5—6° Bé. zeigt. Man bestimmt durch einen vorgängigen Versuch die Menge Kalk und darauf die Menge schwefliger Säure, die man anwenden muss, um die grösste Ausbeute des in den salzsäuren Flüssigkeiten vorher bestehenden Bitartrates zu erlangen. Hierauf beginnt man damit, den pulverförmigen Kalk zuzusetzen. Das Mischen geschieht in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Gefäß. Man stellt das Umrühren ein, wenn das gebildete Calciumtartrat keine Kalkklümpchen mehr enthält. Als dann fügt man die bestimmte Menge schwefliger Säure zu und röhrt noch einige Zeit hindurch um. Das Calciumtartrat ist nun verschwunden und durch körniges Kaliumbitartrat ersetzt. Dieses Bitartrat wird gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet. Will man das in den salzsäuren Flüssigkeiten enthaltene Calciumtartrat in Kaliumbitartrat umwandeln, setzt man den zu behandelnden Flüssigkeiten ein lösliches Kaliumsalz (vorzugsweise Chlorkalium) zu. Außerdem fügt man eine zusätzliche, dem eingeführten Kaliumsalz proportionale Menge Kalkhydrat zu.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Auslaugen mit Salzsäure erhaltene Lösung mit Natriumbisulfit allein oder unter Zusatz eines Kaliumsalzes (z. B. Chlorkalium) ohne äussere Wärmezufuhr behandelt wird. 2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der durch Auslaugen mit Salzsäure hergestellten

Lösung zunächst mit Kalk Calciumtartrat abscheidet und alsdann die Calciumtartrat enthaltende Mischung mit oder ohne Zusatz eines Kaliumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure behandelt.

Gewinnung reinen Phenylpropylalkohols aus Gemischen mit Zimmtalkohol.
(No. 116 091. Vom 26. October 1899 ab.
Schimmel & Co. in Leipzig.)

In einigen natürlich vorkommenden Harzen und Balsamen, wie z. B. Xanthorrhoeaharz, Tolubalsam, Storax, Perubalsam, findet sich ausser Zimmtalkohol Phenylpropylalkohol



Während es nicht gelingt, aus dem Gemisch den Phenylpropylalkohol durch Fractioniren rein darzustellen, gelingt man zu demselben leicht und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Gemisch beider Alkohole mit etwa der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Ameisensäure oder auch mit einer entsprechenden Menge verdünnter Ameisensäure, mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Agentien, wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink etc., einige Stunden auf dem Wasserbade oder zum Kochen erhitzt, wobei der Phenylpropylalkohol in den Ameisensäureester übergeht, während der Zimmtalkohol vollständig in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Harz umgewandelt wird. Man fällt das Reactionsproduct durch Wasser oder destillirt die überschüssige Ameisensäure ab und verseift das erhaltene Gemisch von nicht flüchtigem Harz und dem Phenylpropylformiat oder auch das aus diesem Gemisch durch Wasserdampf zuvor abdestillirte Formiat und fractionirt schliesslich nochmals den so gewonnenen Phenylpropylalkohol. Der Alkohol soll für die Herstellung von Compositionen für Parfümeriezwecke Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung reinen Phenylpropylalkohols aus Gemischen mit Zimmtalkohol, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch beider Alkohole mit Ameisensäure, mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, erhitzt, wobei Veresterung des Phenylpropylalkohols und Verharzung des Zimmtalkohols stattfindet, das entstandene Phenylpropylformiat verseift und den Phenylpropylalkohol abdestillirt.

Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren. (No. 116 124. Vom 10. Sept. 1899 ab. Dr. Carl Erhart in Neuwied a. Rh.)

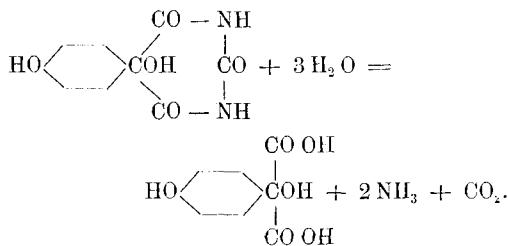
Das Nitrobenzaldehydgemisch wird mit dem ca. zweifachen Äquivalent Bisulfit in die Bisulfitverbindung übergeführt, darans bei gelinder Wärme unter Zusatz von Wasser eine etwa 10 Proc. haltende Aldehydlösung bereitet und zum Krystalliren abgestellt. Nach mehrtägigem Stehen sind die Bisulfitverbindungen der Isomeren zum grössten Theile und nur noch wenig Orthoverbindung enthaltend in derben Krystallen abgeschieden.

Patentanspruch: Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren in der Weise, dass man aus dem Gemenge der Bisulfitverbindungen die schwerlöslichen Bisulfitverbindungen des m- und p-Nitrobenzaldehyds durch Krystallisation entfernt

und aus dem Filtrat den o-Nitrobenzaldehyd in bekannter Weise isolirt.

Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren.
(No. 115 817. Vom 9. Juni 1899 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Die gemäss der Patentschrift 107 720 erhaltenen Condensationsprodukte aus Phenolen und Alloxan lassen sich analog dem Verfahren zur Darstellung von Aminophenyltartronsäuren (D.R.P. 112 174) zu Oxyphenyltartronsäuren verseifen. Der Vorgang lässt sich durch folgendes Schema z. B. für das Phenolalloxan darthun:



Die Verseifung wird zweckmässig durch Einwirkung von überschüssigem Alkali in der Wärme vollzogen. Man erhält so die Oxyphenyltartronsäuren zunächst als Alkalosalze. Die freien Oxyphenyltartronsäuren sind in Wasser leicht lösliche starke Säuren; im Gegensatz zu den beständigen Salzen zersetzen sie sich leicht unter Abgabe von Kohlensäure, zum Theil schon in der Kälte. Die Oxyphenyltartronsäuren sollen als Ausgangsmaterial für die Darstellung pharmaceutischer Präparate dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren, darin bestehend, dass man aus den gemäss der Patentschrift 107 720 erhaltenen Condensationsprodukten von Phenolen und Alloxan den Harnstoff durch Erhitzen mit Alkali abspaltet.

Darstellung von Thioamiden aus Hydrocyanocarbodiphenylimiden. (No. 115 464; Zusatz zum Patente 113 978 vom 18. Juli 1899. Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel.)

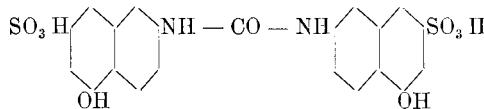
Patentansprüche: 1. Eine weitere Ausbildung des durch Patent 113 978¹ geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle des Hydrocyanocarbodiphenylimids seine Homologen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium in Thioamide überführt. 2. Als Ausführungsformen des im Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Thioamiden aus Hydrocyanocarbodi-o-tolylimid, Hydrocyanocarbodi-p-tolylimid, Hydrocyanocarbophenyl-o-tolylimid, Hydrocyanocarbophenyl-p-tolylimid.

Darstellung von freien Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphthalinreihe. (No. 116 200. Vom 11. November 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass Amido-naphthole und deren Derivate, bei denen sich

¹) Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1086.

Hydroxyl- und Amidogruppe weder in Ortho- noch Peristellung zu einander befinden, sich gegen Phosgen in der Weise verhalten, dass nur die Amidogruppen unter Bildung von Harnstoffen reagiren, während die Hydroxylgruppen völlig intact bleiben. Man gelangt auf diese Weise zu neuen Verbindungen, die sich sowohl mit 1 wie mit 2 Mol. Diazoverbindungen zu werthvollen Azofarbstoffen zu vereinigen vermögen. Aus der β_1 -Amido- α_3 -naphthol- β_4 -sulfosäure z. B. entsteht ein Körper folgender Constitution:



Das Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass man Phosgen bei Gegenwart einer Salzsäure bindenden Substanz auf Amidonaphthole, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt. Zweckmässig verwendet man eine wässrige Lösung der Natronsalze der genannten Körper unter Zusatz von überschüssiger Soda oder Natronlauge. Ein Überschuss von Alkali ist zur quantitativen Durchführung der Reaction erforderlich, da sich sonst die Ausgangsmaterialien leicht unverändert wieder ausscheiden und sich so zum Theil der Einwirkung des Phosgens entziehen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von freien Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphthalinreihe, darin bestehend, dass man Amidonaphthole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, bei Gegenwart einer Salzsäure bindenden Substanz mit Phosgen behandelt.

Darstellung von freien Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphthalinreihe. (No. 116 201; Zusatz zum Patente 116 200 (siehe vorstehend) vom 11. November 1899. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 116 200 geschützten Verfahrens zur Darstellung von freien Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphthalinreihe, darin bestehend, dass man an Stelle von Phosgen Thiophosgen bei Gegenwart einer Salzsäure bindenden Substanz auf Amidonaphthole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, einwirken lässt.

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

Herstellung von durchsichtigen Massen aus Casein. (No. 115 681. Vom 15. Juli 1899 ab. Adolf Spitteler in Prien, Oberbayern.)

Von den billigen, nur wenig gereinigten technischen Caseinen erhält man bekanntlich trübe Lösungen, aus welchen sich nur mehr oder weniger durchscheinende, nicht aber durchsichtige Produkte erhalten lassen. Es wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass durch Einwirkung von Ätzalkalien sich die undurchsichtigen Stoffe abscheiden und

klare Caseinlösungen erhalten werden. Dieselben lassen sich nach Entfernen der abgeschiedenen Theilchen in ähnlicher Weise verarbeiten, wie die trüben Caseinlösungen. Beispielsweise kann man das Casein aus der Lösung mittels Säure fällen und den Niederschlag an Stelle von gewöhnlichem Casein verwenden; oder man kann den Niederschlag trocknen, wobei er vollständig durchsichtig wird, und zu künstlichem Bernstein, Jet u. dergl. verarbeiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen aus Casein, dadurch gekennzeichnet, dass man Caseinlösungen oder ungelöstes Casein in Gegenwart von Wasser mit einem derartigen Überschuss von Ätzalkali versetzt, dass eine Abscheidung der undurchsichtigen Theilchen eintritt, das Casein dagegen in klarer Lösung erhalten wird, aus welcher nach erfolgter Entfernung der undurchsichtigen Theilchen das Casein abgeschieden und in beliebiger Weise weiter verarbeitet wird.

Herstellung eines Guttaperchaersatzes. (No. 116 092. Vom 24. Juni 1899 ab. Adolf Gentzsch in Wien.)

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, dass Kautschuk in Mischung mit pflanzlichen Wachsen und eventuell mit verdickten Ölen einer Anfangs gelinden, später stetig erhöhten, aber die Schmelztemperatur des Wachses nicht erreichenden Temperatur ausgesetzt und gleichzeitig innig durchgeknetet wird. Es wird auf diese Weise ein durchaus homogenes Product erhalten, welches alle Eigenschaften der Guttapercha aufweist. Das Zusammenmischen der einzelnen Bestandtheile erfolgt ohne Zusatz eines Lösungsmittels. Die eventuell zu verwendenden verdickten Öle werden dem Knetgute zweckmässig vor der Knetarbeit zugesetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Guttaperchaersatzes, dadurch gekennzeichnet, dass Kautschuk mit Wachsen von hohem natürlichem Schmelzpunkt oder mit nach Patent 111 088¹) künstlich erhöhtem Schmelzpunkte für sich oder in Mischung mit nach Patent 76 773 verdickten Ölen unter stetiger Temperaturerhöhung (bis auf 200°) innig durchgeknetet wird.

Oberflächlich gefärbte, transparente, als Glasersatz dienende Celluloidplatten. (No. 115 728. Vom 25. Januar 1900 ab. Baeumcher & Co. in Dresden.)

Es werden dünne Celluloidplatten durch Eintauchen in ein Anilinfarbenbad auf einer oder auf beiden Seiten gefärbt. Die alkoholische Lösung des Anilinfarbstoffs wird einem aus 99-proc. Spiritus bestehenden Bade zugeschüttet, in welchem bester weisser Schellack (sogen. Rubinschellack) und ein anderes Harz, z. B. Sandarak, gelöst worden ist. Dieses Bad wird mit Borsäure angesäuert und dem Bade kurz vor Benutzung desselben Äther oder Benzol zugesetzt, um ein schnelles Trocknen der Farbschicht auf der Celluloidfläche zu erzielen. Die Celluloidplatten werden in das Farbbox auf ganz kurze Zeit eingetaucht; dies genügt, um die Flächen der Platten zu beizeen und zu färben.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1890, 473.

Die gefärbte Fläche trocknet in kürzester Zeit. Will man nur eine Seite der Platte oder Scheibe färben, so wird die andere Seite in bekannter Weise mit Asphalt bedeckt. Die Platten oder Scheiben bilden für Signal- und Erkennungseinrichtungen eine grosse Garantie gegen Zerbrechen und für Farbbeständigkeit.

Patentanspruch: Oberflächlich gefärbte, transparente, als Glasersatz dienende Celluloidplatten.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

Verfahren zur Metallgewinnung. (No. 114 999.)

Vom 21. Februar 1897 ab. Ferrum, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin.) Der für das Verfahren benutzte Apparat (Fig. 2 u. 3) besteht aus den drei Räumen A , B^1 und B^2 , die mit einander verbunden sind. Ferner stehen die Räume B^1 und B^2 durch Rohre, Kanäle oder dergl. R^1 und R^2 mit zwei Gasbehältern F^1 und F^2 in Verbindung. Zwischen den Gasbehältern F^1 und F^2

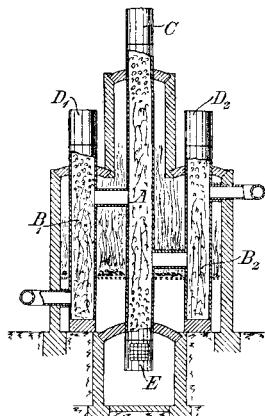


Fig. 54.

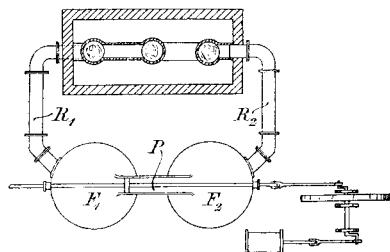


Fig. 55.

oder daneben liegend ist eine Pumpe P angeordnet, welche durch Hin- und Rückgang des Kolbens Gas in der einen oder anderen Richtung durch die Apparate treiben kann. Die Räume B^1 und B^2 haben doppelte Verschlussöffnungen, so dass in den Abtheilungen D^1 und D^2 Material nachgefüllt werden kann, ohne dass beim Nachfüllen Gase ins Freie austreten können. Der Raum A hat eine eben solche Einrichtung C zum

Nachfüllen und eine desgleichen zum Abziehen des Materials bei E . Die erhitzten Räume B^1 und B^2 werden mit Kohle gefüllt, der Raum A bekommt als Füllung das zur Reduction bestimmte Material in passender Form. Die Gasbehälter F^1 und F^2 werden mit reinem Kohlenoxydgas oder einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff angefüllt. Ist der ganze Apparat so vorbereitet, so wird die Pumpe in Bewegung gesetzt und bewirkt z. B., dass die in B^1 erhitzten Gase mit den Erzen in A zusammentreffen. Durch die hier eintretende Reaction wird beispielsweise Kohlensäure bez. Wasser gebildet (bei oxydischen Erzen), welche beim Kolbenwechsel aus A wieder zurück nach B^1 und nach A ein neues Quantum Gas aus B^2 gedrückt wird. Die nach B^1 zurück beförderten Endprodukte, Kohlensäure bez. Wasserdampf, treffen hier rothglühende Kohlen, welche aus diesen Gasen durch Reduction wieder Kohlenoxyd bez. Wasserstoff zurückbilden. Bei dem nächsten Kolbenwechsel wiederholt sich der Vorgang in analoger Weise. Der Sauerstoff der Erze wird auf diese Weise in den Kohlenraum und die Kohle von hier in der passendsten Form als Gas zu dem Sauerstoff der Erze durch die Arbeit einer Pumpe transportiert. Die Fassungsräume der Gasbehälter F^1 und F^2 , sowie der Rohrleitungen R^1 und R^2 sind derartig gross gewählt, dass niemals warmes Gas zu der Pumpe gelangen kann, so dass mit der Pumpe beliebig hoch erhitzte Gase hin- und hergedrückt werden können. Durch die Arbeitsweise bilden sich immer neue Mengen chemisch reiner Gase, die den Druck in dem Apparat steigern. Da höherer Druck die Reductionsarbeit fördert, so kommt dieser Vortheil dem Verfahren noch als ganz wesentlicher Factor zu Gute. An dem Apparat angebrachte Manometer lassen den Druck erkennen, und sobald die gewünschte Pressung erreicht oder überschritten ist, kann der Überschuss der Gase anderweitig zu Heizzwecken mit verwendet werden. Ist der Reductionsprocess beendigt, dann entnimmt man das reducirete Metall dem Ofen und füllt neues Material nach. Analog wie vorstehend beim Eisen beschrieben, verläuft die Reduction bei anderen Metallen. Wird die Reduction mit Wasserstoff ausgeführt, so regeneriert sich der bei dem Process entstehende Wasserdampf gleichfalls an der Kohle unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxydgas, so dass nach einiger Zeit beide Gase gemischt arbeiten. Wird den Reductionsgasen Ammoniak beigemengt, so wird dies in Cyanammonium umgesetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Metallen durch Reduction mittels Gase (z. B. Kohlenoxydgas), bei dem sich auf zwei entgegengesetzten Seiten des Erzes glühende Kohle befindet, welche die durch Reduction zerlegten Gase beim Durchstreichen regeneriert, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase zwischen Erz und Kohle pendelnd hin- und herbewegt werden (um abwechselnd das Erz zu reduciren und um durch die glühenden Kohlen geleitet sich wieder zu regenerieren).