

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Gewinnung gereinigten Kalihydrats aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung.** (No. 117 748. Vom 4. Februar 1900 ab. Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Neu-Stassfurt b. Stassfurt.)

Dampft man eine durch Chlorkalium verunreinigte Kalihydratlösung ein, so scheidet sich das Chlorkalium unlöslich aus, und in der concentrirten 50-proc. Kalihydratlösung bleiben nur 0,55 Proc. Chlorkalium gelöst. Diese Zahlen entsprechen den Löslichkeitsverhältnissen bei den Temperaturen von 15° bis 20° C., und man gewinnt, wenn nicht etwa eine besondere Reinigung des Kalihydrats mittels Alkohols oder auf anderem Wege durchgeführt wird, ein Product, welches auf 100 Th. KOH 1,10 Th. KCl enthält. Häufig ist es aber vortheilhaft, ein noch reineres Fabrikat zur Verfügung zu haben, das wie folgt erhalten wird. Eine etwa 50-proc. Kalihydratlösung mit etwa 0,55 Proc. Chlorkalium wird soweit eingedampft, bis in der Wärme die Krystallisation von Kalihydrat beginnt. In einem Rührwerke lässt man unter stetigem Umrühren die Lauge bis auf 60° C. erkalten, wodurch eine starke Krystallisation von Kalihydrat herbeigeführt wird. Bei dieser Temperatur bringt man die Krystalle auf eine Nutsche oder in eine Centrifuge und trennt sie von der vorhandenen chlorkaliumhaltigen Mutterlauge. Die Temperatur kann bei dieser Trennung bis auf 35° C. sinken, ohne den Erfolg wesentlich zu beeinträchtigen, aber unter 35° C. findet eine derartige starke Chlorkaliumausscheidung statt, dass die beabsichtigte Trennung des Kalihydrats vom Chlorkalium nicht mehr möglich ist. Das nach vorstehendem Verfahren dargestellte krystallisierte Kalihydrat enthält, wenn es mit einer geringen Menge Wasser auf der Nutsche oder in der Centrifuge gedeckt wird, durchschnittlich 70,0 Proc. KOH und 0,073 Proc. KCl oder auf 100 Th. KOH 0,104 Th. KCl.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrats, dadurch gekennzeichnet, dass man eine etwa 50-proc. Kalihydratlösung, die etwa 0,55 Proc. Chlorkalium enthält, eindampft, bei etwa 60° C. krystallisieren lässt und die ausgeschiedenen Kalihydratkrystalle bei einer über 35° C. liegenden Temperatur von der chlorkaliumhaltigen Mutterlauge trennt.

**Darstellung von Alkaliamid.** (No. 117 623. Vom 11. April 1900 ab. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M.)

Das Verfahren besteht darin, dass man bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Alkalimetalls, aber unterhalb des Dissociationspunktes des Amides liegt, das für die Reduction nöthige trockene Ammoniakgas in dem geschmolzenen Alkalimetall in so raschem Strom in Blasen aufsteigen lässt, dass einerseits die Aufspaltung des Ammoniaks in seine Componenten Stickstoff

und Wasserstoff vermieden wird und andererseits die durch die Reaction erzeugte Wärme zur Fortführung des Processes genügt. Anstatt reinen Natriums kann man auch seine billiger darzustellenden Legirungen mit anderen Metallen verwenden. In diesem Falle lagert sich das gebildete Amid über das rückständige Metall.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkaliamid, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Zwecke der Vermeidung von Ammoniakverlusten durch Aufspaltung des Ammoniaks in das Innere des geschmolzenen Alkalimetalles oder einer Legirung desselben in raschem Strome einleitet und in möglichst feiner Vertheilung aufsteigen lässt.

**Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle aus den entsprechenden Erdalkalisulfiden oder -sulfaten.** (No. 117 920. Vom 3. December 1899 ab. Claude Marie Joseph Limb in Lyon (Frankreich).)

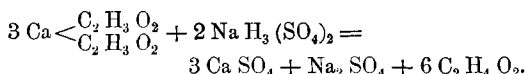
Es ist bereits vorgeschlagen worden (vergl. die Patentschrift 89 959), Carbide aus den Sulfiden und Sulfaten der Erdalkalimetalle herzustellen, wobei man einfach die Sulfide bez. die Sulfate mit Kohle im elektrischen Lichtbogen behandelt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachtheil, dass die Reaction nur sehr träge vor sich geht und eine vollständige Umsetzung hierbei nicht erzielt werden kann. Ausserdem bedarf man zu seiner Ausführung einer ausserordentlich hohen Stromstärke, und hat ferner mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass der entstandene Schwefel nur schwierig und unvollständig entfernt werden kann. Dies wird nun gemäss vorliegender Erfindung dadurch vermieden, dass man der Mischung ein Metall zufügt, welches, indem es sich mit dem Schwefel verbindet, dessen leichte Abspaltung aus dem Erdalkalisulfid bewirkt und dadurch die Reaction, die sonst nur sehr träge verläuft, fast quantitativ gestaltet. Beispiel: Eine Mischung aus 100 Th. schwefelsaurem Baryt und 34 Th. Koks wird zunächst gebrannt, wobei Sulfid mit einem grossen Überschuss von Kohle entsteht. Das Product wird aufs neue gepulvert, mit 26 kg Eisen- oder Stahlabfällen gemischt und der Behandlung im elektrischen Ofen unterworfen. Aus dem entstehenden Product erhält man durch Einwirkung von Wasser etwa 10 kg Acetylen und 100—120 kg krystallisiertes Barythydrat.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle, insbesondere von Bariumcarbid zwecks Gewinnung von Acetylen und Baryt durch Erhitzen der Erdalkalisulfide bez. -sulfate mit Kohle im elektrischen Ofen, dadurch gekennzeichnet, dass dem zu erhitzenden Gemenge zwecks leichter Abtrennung des Schwefels noch ein Zusatz eines Metalles oder Metalloxydes gegeben wird.

**Darstellung hochprocentiger Essigsäure aus Holzkalk.** (No. 117 539. Vom 8. März 1898 ab. Chemische Fabrik Rhenania in Aachen.)

Nimmt man zur Zersetzung der Acetate, vornehm-

lich des essigsäuren Kalkes, das nach der Patentschrift No. 106 962<sup>1)</sup> für Salpetersäurearstellung als Nebenproduct erhaltene oder für sich dargestellte wasserfreie Polysulfat, speciell die Verbindung  $\text{Na H}_3 (\text{S O}_4)_2$ , so werden die bekannten Übelstände der bisherigen Darstellungsmethode von Essigsäure vermieden und es wird in bester Ausbeute eine Essigsäure von höchster Concentration und verhältnissmässig grosser Reinheit erzielt. Gründlichste Durchmischung der Reagentien ist Erforderniss; dieselbe erfolgt am besten in einem Mischgefäss mit Rührwerk und Rückflusskühler. Erst nach innigster Durchmischung, wobei völlige Umsetzung in die Sulfate des Calciums und Natriums und freie Essigsäure erfolgt, wird das Abdestilliren der nunmehr breiigen Masse in demselben Mischgefäss vorgenommen oder für continuirlichen Betrieb in einem besonderen, mit Transportschnecke versehenen und mit zwei solcher Mischgefässe in Verbindung stehenden Destillirapparat ausgeführt. Es entsteht unter diesen Umständen bei fast theoretischem Ausbringen eine Essigsäure, welche frei von schwefeliger Säure und Schwefelsäure ist, aber noch empyreumatische Producte enthält, von denen sie durch Oxydation befreit und durch höchstens zweimalige Destillation in reine Säure von durchschnittlich 90 Proc. Essigsäuregehalt übergeführt wird. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:



**Patentansprüche:** 1. Die Darstellung hochprocentiger Essigsäure aus Holzkalk mittels Polysulfaten (Molecularverbindungen von Bisulfat und Schwefelsäure), insbesondere der nach Patent 106 962 als Nebenproduct erhältlichen Verbindung  $\text{Na H}_3 (\text{S O}_4)_2$ . 2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung und Zersetzung des Acetates mit dem Polysulfat unter Rückflusskühlung bewirkt wird.

#### Darstellung gemischter Säureanhydride.

(No. 117 267. Vom 6. October 1899 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Es wurde eine neue, anscheinend allgemein brauchbare Methode zur Darstellung gemischter Anhydride gefunden, welche äusserst glatt und schon in der Kälte verläuft, und nach der es insonderheit auch gelingt, bisher unbekannte gemischte Anhydride, z. B. solche der Kohlensäure, zu erhalten. Diese Methode besteht darin, dass man das Chlorid der einen Säure auf eine Lösung der anderen Säure oder eine Suspension ihres Alkalisalzes in einem indifferenten Lösungsmittel, dem eine gewisse Menge einer Tertiärbase, wie Pyridin oder Chinolin, zugesetzt ist, einwirken lässt. Die organische Base kann zum Theil durch Alkalicarbonat ersetzt werden. Es entsteht dabei immer zuerst das sehr reactionsfähige Additionsproduct des Säurechlorids an die Base, welches sich dann weiter umsetzt. Die gemischten Säureanhydride, insonderheit die der Kohlensäure, sind wegen ihrer

grossen Reactionsfähigkeit mannigfacher technischer Anwendung fähig.

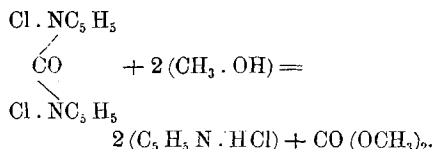
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung gemischter Säureanhydride, darin bestehend, dass man auf eine beliebige organische Säure oder ihr Salz ein beliebiges organisches Säurechlorid in Gegenwart einer tertiären Base einwirken lässt.

#### Darstellung aliphatischer Kohlensäureester.

(No. 117 625. Vom 15. April 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass man durch Einwirkung der in der Patentschrift 109 933<sup>1)</sup> beschriebenen Chlorcarbonylderivate der Basen der Pyridinreihe auf aliphatische Alkohole in glatter Weise die neutralen Carbonate der betreffenden Alkohole darstellen kann. Das neue Verfahren weist gegenüber der bisher üblichen Methode zur Darstellung der Carbonate (Einwirkung von Phosgen auf die Natriumalkoholate) den grossen Vortheil eines völlig glatten Reactionsverlaufes auf. Ferner wird durch das Verfahren die Darstellung der Natriumalkoholate überflüssig gemacht. Ausserdem ist es einer ganz allgemeinen Anwendung fähig.

Aus folgender Gleichung ist der Verlauf des neuen Processes ersichtlich:



Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Carbonate sollen zur Darstellung pharmaceutischer Producte verwendet werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung aliphatischer secundärer Kohlensäureester, darin bestehend, dass man die in der Patentschrift 109 933 beschriebenen Chlorcarbonylderivate der Basen der Pyridinreihe auf aliphatische Alkohole einwirken lässt.

#### Darstellung von Chlorameisensäureestern von Alkoholen, Phenolen und Phenolderivaten mit freien Hydroxylgruppen.

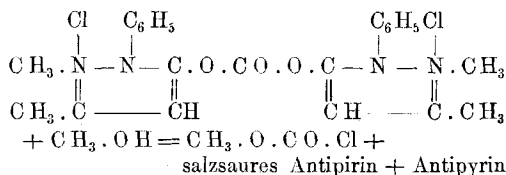
(No. 117 624. Vom 2. April 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass die in der Patentschrift 114 025<sup>2)</sup> beschriebenen Chlorcarbonylderivate der Pyrazolonreihe im Gegensatz zu den gemäss den Patenten 117 346 und 117 625 benutzten Chlorcarbonylderivaten der Pyridinreihe mit Alkoholen, Phenolen sowie den freie Hydroxylgruppen enthaltenden Derivaten dieser Körper keine Carbonate liefern, sondern sich mit diesen Hydroxylverbindungen in glatter Reaction unter Bildung der Chlorameisensäureäther (Chlorkohlensäureester) der betreffenden Alkohole, Phenole u. s. w. umsetzen. Die Reaction verläuft (bei Anwendung von z. B. Methylalkohol und Antipyrinchlorcarbonyl) gemäss folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 328.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1086.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 1138.



salzsaures Antipyrin + Antipyrin.

Das neue Verfahren weist vor dem üblichen Verfahren zur Darstellung von Chlorameisenestern (Einwirkung von Phosgen auf die Alkohole) den Vortheil eines völlig glatten Reaktionsverlaufes auf. Ausserdem hat es den grossen Vorzug, ganz allgemein für die verschiedenen aliphatischen, aromatischen und hydrocyclischen Alkohole sowie Phenole und Phenolderivate mit freien Hydroxylgruppen, z. B. saure Phenoläther, anwendbar zu sein. Die Chlorameisensäureester sollen zur Darstellung von pharmaceutischen Producten und von Farbstoffen verwendet werden.

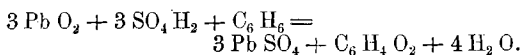
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chlorameisensäureestern von Alkoholen, Phenolen und Phenolderivaten mit freien Hydroxylgruppen, darin bestehend, dass man auf die genannten Verbindungen die gemäss Patent 114 025 darstellbaren Chlorcarbonylderivate der Pyrazolonreihe einwirken lässt.

#### Darstellung von Chinon und Hydrochinon.

(No. 117 251. Vom 10. November 1899 ab.

Dr. Theodor Kempf in Charlottenburg.)

Bleisuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure oxydirt Benzol zu Chinon:



Diese Reaction gestaltet sich im elektrolytischen Bade zu einer continuirlichen, indem das an einer Blei- bez. Bleisuperoxydanode in wässriger Schwefelsäure bei Stromdurchgang entstehende Bleisuperoxyd im statu nascendi zur stetigen Oxydation von Benzol zu Chinon benutzt wird. Während des Stromdurchganges wird das Benzol in der verdünnten Schwefelsäure durch starkes Rühren emulsionsartig vertheilt. Das nach Beendigung der Operation grösstentheils in dem überschüssigen Benzol gelöste Chinon ist sehr rein, vollständig und leicht flüchtig, von bekanntem intensivem Geruch und wird durch Ammoniak sofort gebräunt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon, darin bestehend, dass man Benzol in wässriger Schwefelsäure der Elektrolyse unter Anwendung einer Bleianode unterwirft.

#### Reinigung der Destillationsproducte von Balsamen, die Benzoësäure- und Zimmtsäureester enthalten.

(No. 117 626. Vom 26. Mai 1899 ab. Gebr. Evers in Düsseldorf.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung der Destillationsproducte von Balsamen, die Benzoësäure- und Zimmtsäureester enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die durch trockene Destillation erhaltenen Producte mit etwa 5 Proc. Bleioxyd oder einem anderen Schwermetalloxyd, -hydroxyd, -carbonat oder mit dem Schwermetallsalz einer organischen Säure bei mässiger, 50° C. nicht übersteigender Temperatur unter Zusatz geringer Mengen Wasser einige Stunden erhitzt und

aus dem Reactionsproduct die Ester und Kohlenwasserstoffe entweder zwischen warmen Platten auspresst oder mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahirt.

#### Darstellung von Wismutheiwissverbindungen.

(No. 117 269. Vom 20. Mai 1899 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Das Verfahren zur Darstellung von Wismutheiwissverbindungen aus natürlichen, wasserlöslichen Eiweisskörpern, welche das Wismuth in einer festen — nicht ionisibaren — Form enthalten, besteht darin, dass wässrige Lösungen von Eiweiss mit Lösungen von Wismuthnitrat entweder in kochsalzhaltigem Wasser oder in Salpetersäure gefällt und nach erfolgter Coagulation einige Zeit erhitzt werden. Von der Art, in der die Lösungen des Wismuthsalzes zur Anwendung gelangen, hängt die Form ab, in der das Wismuth in den Producten enthalten ist. Kommt das Wismuthnitrat in einer Kochsalzlösung zur Anwendung, so enthält das Endproduct Wismuthoxychlorid organisch gebunden; wird es hingegen in salpetersaurer Lösung angewendet, so ist es in dem Endproducte in Form von Wismuthsubnitrat enthalten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Wismutheiwissverbindungen, darin bestehend, dass man auf Lösungen von Eiweissstoffen Wismuthnitrat entweder in Kochsalzlösungen oder in Salpetersäure gelöst einwirken lässt und nach beendeter Coagulation noch einige Zeit erhitzt.

#### Klasse 53: Nahrungs- und Genussmittel.

##### Gewinnung des Protoplasmas der Hefe.

(No. 117 303. Vom 29. December 1898 ab.

Dr. H. van Laer in Brüssel.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe für Ernährungszwecke unter Erhaltung einer gährungsregenden, invertasehaltigen Hefe, dadurch gekennzeichnet, dass man Hefe in Gegenwart von etwa zwei Procent krystallisirter, insbesondere salzartiger Körper der Selbstgährung überlässt. 2. Eine Ausführungsform des unter 1. genannten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäss dem ersten Anspruch erhaltene Reactionsproduct filtrirt und den festen Heferückstand zur Invertirung von Saccharose benutzt. 3. Eine Ausführungsform des im ersten Anspruch genannten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäss Anspruch 2 erhaltene Filtrat behufs Gewinnung des vorhandenen Alkohols der Destillation unterwirft, das dabei im Rückstand verbleibende geronnene Eiweiss durch Filtration abscheidet und eventuell die im Filtrat befindlichen Eiweissstoffe durch Eindampfen gewinnt. 4. Eine Ausführungsform des unter 1. genannten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man die gemäss dem zweiten Anspruch zur Invertirung benutzte Hefe bei etwa 50° C. mit Wasser digerirt und die dabei entstehende Lösung zur Gewinnung des Eiweisses filtrirt und das Filtrat eindampft. 5. Die Überführung des gemäss dem vierten Anspruch durch Filtration erhaltenen festen Rückstandes in ein trockenes Viehfutter oder in Glucose oder Oxalsäure mittels bekannter Mittel.