

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

#### Apparat zur Verhütung eines Niederschla- ges von Feuchtigkeit in Ozonapparaten.

(No. 123 514. Vom 28. August 1900 ab. Siemens & Halske, Actiengesellschaft in Berlin.)

*Patentansprüche:* 1. Apparat zur Verhütung eines gefahrbringenden Niederschlages in Ozonapparaten mit Wasserkühlung, dadurch gekennzeichnet, dass eine in dem Apparate befindliche Platte bez. ein Körper aus nichtleitendem Material durch eine Wasserkühlung etwas unter die in dem Ozonapparate herrschende Temperatur gebracht wird, so dass bei einem zu hohen Feuchtigkeitsgehalte der Luft diese Platte zuerst feucht wird, wodurch zwei mit der Platte verbundene Pole einer Stromquelle in Verbindung treten und dadurch ein Stromkreis mit eingeschalteter Alarmvorrichtung geschlossen wird, wodurch ein hörbares Signal gegeben wird. 2. Eine Ausführungsform des unter 1 geschützten Apparates, bestehend aus

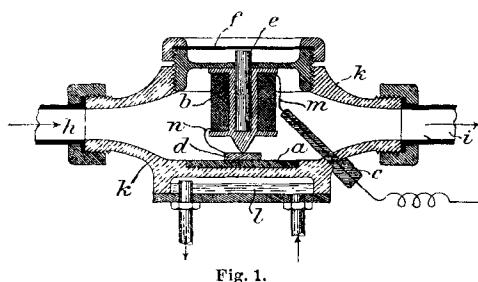


Fig. 1.

einem leitenden Gehäuse *k* (Fig. 1), welches mit dem einen Pole eines Transformators in leitender Verbindung ist und eine nichtleitende Platte *a* besitzt, auf welcher eine leitende Platte *d* angebracht ist, die mit dem einen Ende einer Magnetwicklung *b* verbunden ist, deren anderes Ende mit dem anderen Pol des Transformators in Verbindung steht, so dass bei einem zu hohen Feuchtigkeitsgehalte der Luft, welche durch das Gehäuse geleitet wird, in Folge der auf der Platte *a* niedergeschlagenen Feuchtigkeit der Stromkreis geschlossen und der Elektromagnet erregt wird, wodurch eine davor angeordnete Membrane in Schwingungen versetzt wird.

**Herstellung von Schwefelsäure.** (No. 125 665; Zusatz zum Patente 122 920 vom 6. März 1900. Jean Potut in Paris.)

*Patentanspruch:* Der Ersatz der Salpetersäure in dem durch Patent 122 920<sup>1)</sup> geschützten Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure durch eine Nitratlösung.

**Darstellung von Alkalimetasilikat.** (No. 125 388. Vom 4. October 1900 ab. Dominique Crispo und Alexis Mols in Antwerpen.)

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 881.

Nach dem Verfahren kann man mit den gleichen Ausgangsmaterialien, die bisher für die Herstellung von Natriumpolysilikat benutzt worden sind, unmittelbar Metasilikat darstellen, ohne eine fremde Quelle für das Alkalioxyd (Ätznatron) hinzubringen. Dieses Ergebniss wird einfach durch eine bestimmte Wahl der Mengenverhältnisse von Natriumsulfat, Sand und Kohle in Verbindung mit der Anwendung von Wasserdampf erhalten. Beispiel: Man mischt 71 Theile Natriumsulfat, 30 Theile Sand und 24 Theile Kohle und bringt die Mischung in eine Steingutretorte, in welcher sie auf Rothgluth erhitzt wird. Es verbindet sich ein Theil des Natrons unmittelbar mit Sand, um Natriumpolysilikat zu bilden. Ein anderer Theil wird in Natriumsulfid übergeführt, während der Schwefel sich in verschiedenen brennbaren Formen entwickelt und verbraucht werden kann, um in schweflige Säure übergeführt zu werden. Wenn diese Reaction beendet ist, erhitzt man stärker und leitet Wasserdampf ein, wodurch das Alkalisulfid in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Das so erhaltene Alkalioxyd bez. Alkalihydroxyd bildet dann Metasilikat.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkalimetasilikat unmittelbar aus den bisher zur Herstellung von Polysilikat benutzten Producten (Sulfat, Sand und Kohle) ohne weitere Hinzugabe von Alkalioxyd, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Alkalisulfat und Kohle in dem zur Bildung von Alkalisulfit erforderlichen Mengenverhältniss mit weniger als 3 Äquivalenten Kieseläsäure auf 1 Äquivalent schwefliger Säure erhitzt und dann bei höherer Temperatur mit Wasserdampf behandelt wird.

**Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer man-  
ganhaltigen Anode.** (No. 125 060. Vom 5. Juli 1900 ab. Georges Jean Adolphe Griner in Paris.)

*Patentanspruch:* 1. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse einer Alkalilösung unter Anwendung einer manganhaltigen Anode, dadurch gekennzeichnet, dass man unter Benutzung einer zweckmässig concentrirten Lösung von Ätznatron eine Anode aus Mangancarbid zur Anwendung bringt, welche eventuell eine kleine Menge Eisen oder eines anderen Metalles enthalten kann. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, dass man bei dem Nachlassen bez. Aufhören der Permanganatbildung durch Fortsetzung der Elektrolyse den Überschuss von Natronhydrat dadurch aus dem Anodenraum entfernt, dass man eine verdünnte Lösung von Ätznatron unmittelbar um den Anodenraum bez. in dem Kathodenraum circuliren lässt, worauf das Natriumpermanganat aus der so vom Überschuss an Ätznatron befreiten Permanganatlösung einfach durch Eindampfen in gebrauchsfähiger, fester Form gewonnen werden kann.

**Darstellung von cyansaurem Kali.** (No. 125 572. Vom 1. Mai 1900 ab. Stass-

furter chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Actiengesellschaft in Stassfurt.)

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Erwägung, dass bei einer ganzen Reihe von Fabrikationsmethoden sich als Nebenproduct cyansaures Salz bildet, welches bisher eine Beachtung um deswillen nicht fand, weil man kein Mittel hatte, um es in wirthschaftlich möglicher Weise zu isoliren. So entsteht z. B. bei der Verarbeitung der aus dem bekannten Verfahren zur synthetischen Darstellung von Cyaniden gewonnenen Laugen als Nebenproduct ein Salzgemisch, welches neben grossen Mengen von cyansaurem Kali Cyankalium und kohlensaures Kali in wechselnden Mengen enthält. Dieses Salzgemisch wird mit einer unzureichenden Menge Wasser bei einer Temperatur von nicht über 60° vermischt. Hierbei geht vorzüglich nur Potasche in Lösung, während das cyansaure Kali und das Cyankalium zum weitaus grössten Theil fast frei von Potasche zurückbleiben. Das Gemisch von cyansaurem Kali und Cyankalium wird nun wiederum mit einer unzureichenden Menge Wasser bei einer sehr niedrigen Temperatur, die zwischen + 5° C. und — 18° C. liegen muss, gemaischt. Bei diesen Temperaturen geht vorzüglich Cyankalium mit dem Rest der Potasche in Lösung und nur geringe Mengen von cyansaurem Kali. Das Verfahren hat deshalb noch besonderen wirthschaftlichen Werth, weil die sämtlichen bei diesen fractionirten Auslaugeprozessen abfallenden Laugen sehr concentrirt sind und ohne Verluste an Potasche oder Cyankalium wieder in den ursprünglichen Cyanidbetrieb zurückgeführt werden können.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von cyansaurem Kali, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Verarbeitung der bei den bekannten synthetischen Cyankalidarstellungsverfahren erhältlichen Laugen abfallende, Potasche, Cyankali und cyansaures Kali enthaltende Salzgemisch zuerst mit wenig Wasser bei einer Temperatur von nicht über 60° vermischt, die hierdurch gewonnene, fast die gesammte Potasche enthaltende Lösung ablässt und das zurückbleibende Salzgemisch nunmehr mit wenig Wasser und bei einer + 5° nicht übersteigenden Temperatur von Neuem einmaischt, wobei bei passender Wahl der Wassermenge das gesammte vorhandene Cyankalium sowie der noch verbliebene Rest der Potasche in Lösung geht, während das cyansaure Kali als marktfähige Waare zurückbleibt.

#### Darstellung von Pikrinsäure. (No. 125096.

Vom 6. September 1900 ab. Dr. L. Wengöhoffer in Berlin.)

Die ausserordentlichen Schwankungen, denen die Preisnotirungen für Phenol fortwährend unterliegen, und der zeitweilig sehr hohe Preisstand des letzteren rechtfertigen die Bemühungen, für die Fabrikation der Pikrinsäure an Stelle des Phenols ein Ausgangsmaterial zu finden, das jenen Schwankungen nicht unterliegt, immer in genügenden Mengen am Markte ist und die Darstellung der Pikrinsäure zu lohnenden Preisen gestattet. Diesen Forderungen entspricht das nachstehend beschriebene Verfahren, welches von dem Anilin ausgeht.

Letzteres wird zunächst in bekannter Weise unter Erzielung einer fast quantitativen Ausbeute in Sulfanilsäure und diese weiter mittels salpetriger Säure in Diazobenzolsulfosäure umgewandelt, deren Überführung in Pikrinsäure bereits beim Behandeln mit der theoretischen Menge Salpetersäure bei gelindem Erwärmen ganz glatt erfolgt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus Sulfanilsäure durch Diazotiren erhältliche Diazobenzolsulfosäure mit Salpetersäure behandelt.

#### Trennung der Amine unter sich und vom Ammoniak aus Ammoniakwässern.

(No. 125 573. Vom 23. Februar 1901 ab.  
Dr. Paul Kepisch in Wien.)

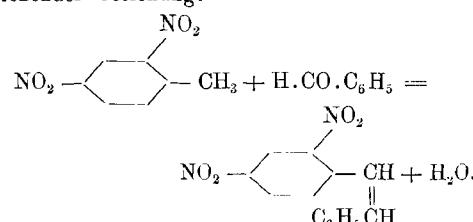
Der dieser Erfindung zu Grunde liegende Gedanke beruht auf der bekannten Reaction, dass bei der Neutralisation die stärkere Base die schwächere aus ihren Verbindungen austreibt. Hiervon ausgehend, wird bei dem vorliegenden Verfahren das Ammoniak mit den Aminen aus dem Ammoniakwasser ausgetrieben und durch eine Reihe von Absorptionsgefassen geleitet, welche zweckmässig vorher bestimmte Mengen einer Säure enthalten, durch welche die ausgetriebenen Basen absorbirt werden. Da jedoch jedes Gefäss nur so viel Säure enthält, dass eine bestimmte Menge einer Base neutralisiert werden kann, werden durch die stärkere Base die schwächeren verdrängt, um in einem der folgenden Absorptionsgefässe zurückgehalten zu werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Trennung der Amine unter sich und vom Ammoniak aus aminhaltigen Ammoniakwässern, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgetriebenen Amine und das Ammoniak durch eine Reihe von Absorptionsgefassen hindurchgeleitet werden, in welchen der Reihe nach die den jeweils vorhandenen Mengen der verschiedenen einzelnen Basen entsprechenden Säureäquivalente enthalten sind, so dass sich die Basen je nach dem Grade ihrer Basicität von einander scheiden.

#### Darstellung von o-p-Dinitrostilben und dessen Derivaten. (No. 124 681. Vom

17. October 1900 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Während es nicht gelingt, Methylgruppen enthaltende Nitrokohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, in denen nur eine Nitrogruppe enthalten ist, wie z. B. Mononitrotoluol, mit aromatischen Aldehyden zu condensiren, reagirt die Methylgruppe im o-p-Dinitrotoluol bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels leicht mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe unter Austritt von Wasser. So entsteht z. B. Dinitrostilben aus o-p-Dinitrotoluol und Benzaldehyd im Sinne nachstehender Gleichung:



Als Condensationsmittel haben sich Ammoniak und Amine geeignet erwiesen; besonders glatt verläuft die Reaction bei Verwendung von Piperidin. Die neuen Verbindungen sollen als Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von o-p-Dinitrostilben und dessen Derivaten, darin bestehend, dass o-p-Dinitrotoluol mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen condensirt wird.

**Darstellung von Schwefligsäureestern von Phenolen.** (No. 126136. Vom 13. December 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aromatischer Phenole und ihrer Derivate, darin bestehend, dass man aromatische Amine und deren Derivate mit Ausnahme der Derivate des  $\alpha$ -Naphtylamins mit wässrigen Lösungen von Bisulfit erhitzt, unter Anwendung wesentlich grösserer Mengen des letzteren, als zur Erreichung des in der Patentschrift 114974<sup>1)</sup> beschriebenen Resultates dienlich ist.

**Darstellung von Cyclocitralidenacetessigester ( $\beta$ -Jononcarbonsäureester) und  $\beta$ -Jononcarbonsäure.** (No. 124228; Zusatz zum Patente 75062 vom 8. September 1893. Haarmann & Reimer in Holz-minden.)

Gemäss Patent 75062 werden Verbindungen der Geranalreihe durch Einwirkung von starken Säuren in Isomere von niedrigerem Siedepunkt und höherem spec. Gewicht übergeführt. Diese Eigenschaften zeigen auch diejenigen Verbindungen der Citralreihe, welche durch Condensation von Citral mit anderen Substanzen erhalten sind und den Citralrest  $(\text{CH}_3)_2:\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{C}$ : noch unverändert enthalten, z. B. Pseudojonon (Patent 73089), Citralidencyanessigsäure (Patent 108335). Auch der „aliphatische Citralidenacetessigester“, dessen anderweitige Umlagerung in einen isomeren Ester gemäss Patent 124227<sup>2)</sup> zu vermeiden ist, wird durch Einwirkung concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in das entsprechende cyclische Isomere von höherem spec. Gewicht und niedrigerem Siedepunkt umgelagert. Durch Verseifen erhält man aus diesem Cyclocitralidenacetessigester (Jononcarbon-säureäthylester) die  $\beta$ -Jononcarbonsäure.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Cyclocitralidenacetessigester ( $\beta$ -Jononcarbonsäureäthylester) und  $\beta$ -Jononcarbonsäure, darin bestehend, dass man aliphatischen Citralidenacetessigester entsprechend dem Patent 75062 durch Säuren und in Sonderheit durch concentrirte Schwefelsäure invertirt und den dadurch gebildeten, durch fractionirte Destillation isolirten Jononcarbonsäureäthylester zu der entsprechenden Jononcarbonsäure verseift.

**Darstellung alkalischer, Eiweiss nicht coagulirender antiseptischer Quecksilber-**

verbindungen. (No. 125095; Zusatz zum Patente 74634 vom 25. April 1893. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin.)

Vereinigt man die Quecksilberverbindungen mit Äthylendiamin oder anderen geeigneten Basen, so wird nicht allein die Reizwirkung des Quecksilbersalzes auf die Haut verhindert bez. auf ein geringfügiges Maass herabgesetzt, so dass man grössere Concentrationen als vom Sublimat allein anwenden kann, sondern auch eine weit grössere Tiefenwirkung erzielt als Folge des stark alkalischen Charakters dieser Verbindungen. Die Combination mit den gekennzeichneten organischen Basen hat ferner den Vortheil, dass man auch Quecksilbersalze mit an sich geringerer Desinfectionskraft und minimaler Reizwirkung wählen kann, um trotzdem eine bessere Wirkung zu erzielen als mit dem Quecksilberchlorid allein.

**Patentansprüche:** 1. In weiterer Ausbildung der durch Patent 74634 geschützten Erfindung das Verfahren zur Herstellung antiseptischer alkalischer Quecksilberverbindungen vermittelst solcher organischer Basen, die nicht toxicisch sind und nicht Eiweiss coaguliren, wie Äthylendiamin und dessen Alkylderivate. 2. In dem durch vorstehenden Anspruch geschützten Verfahren der Ersatz der gekennzeichneten organischen Basen durch deren Carbonate.

### Klasse 18: Eisen-Hüttenwesen.

**Entkohlung von flüssigem Roheisen im Vorherde eines Kupolofens.** (No. 123699. Vom 2. Februar 1900 ab. Albrecht Storek in Stahlhütte Storek b. Brünn, Mähren.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ofengase nach Abschluss der Gicht und Abstellung der Formen mittels unterhalb der Gicht angeordneter Düsen, unter Benutzung des Gegenstromprincips, in den Vorherd getrieben werden.

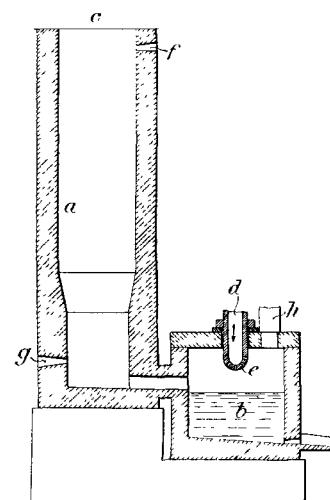


Fig. 2.

Das Roheisen wird im Schacht  $a$  (Fig. 2) niedergeschmolzen und sammelt sich im Vorherd  $b$ . Hierauf wird der Schacht  $a$  durch einen Deckel  $c$  ge-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1246.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1118.

schlossen, der Wind bei den Formen *g* abgestellt, dagegen durch die Düsen *f* im oberen Theil des Schachtes eingeblassen, wodurch die heißen Gase gezwungen werden, durch den Ofenschacht nach abwärts in den Vorherd zu streichen, wo sie durch Luft, welche durch die Düse *d* eingepresst wird, verbrannt und zur Wärmeabgabe benutzt werden. Die abziehenden Gase entweichen bei *h*.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Entkohlung von flüssigem Roheisen im Vorherde eines Kupolofens mittels einer die Oberfläche des Eisens ganz oder theilweise bestreichenden Düse unter gleichzeitiger Benutzung der Ofengase, welche, zu einer oxydirenden Flamme verbrant, die Entkohlung beschleunigen und den Vorherd erwärmen, dadurch gekennzeichnet, dass die Ofengase nach Abschluss der Gicht und Abstellung der Formen (*g*) mittels unterhalb der Gicht angeordneter Düsen (*f*) in den Vorherd (*b*) getrieben werden.

### Klasse 23: Fett- und Oelindustrie.

**Abscheiden der in Mineralölen, Petroleumrückständen u. dgl. enthaltenen harzigen Bestandtheile.** (No. 124980. Vom 28. December 1900 ab. Carl Daeschner in Deuben-Dresden.)

Das Verfahren besteht in der Eintragung des dunklen Mineralöles in die durch einen Vorversuch festgestellte Menge hochsiedenden Fuselöles und tüchtigen Vermischung beider Flüssigkeiten in der Kälte in einem geschlossenen Mischkessel. Die Asphalt- und Pechstoffe fallen hierbei momentan aus und haften fest am Boden und an den Wänden des Mischgefäßes. Nach Einstellung des Mischens wird der Inhalt des Kessels auf ca. 50° C. er-

wärmt, noch einige Zeit der Ruhe überlassen und dann die amyalkoholische Lösung nach einem Rectifiekessel hinübergedrückt und das angewandte Lösungsmittel durch Abdestilliren mit überhitztem Wasserdampf wiedergewonnen.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Abscheiden der in Mineralölen u. dgl. enthaltenen harzigen Bestandtheile, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralöle mit hochsiedendem Fuselöl vermischt werden.

**Herstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Methylantranilsäuremethylester.** (No. 125308. Vom 20. Juli 1900 ab. Schimmel & Co. in Leipzig.)

Wie ermittelt wurde, ist der Geruchsträger des Mandarinenöls der Methylester der Methylantranilsäure. Dieser Körper ist ein bei 12 mm Druck und 130° C. siedendes Öl, das in der Kälte erstarrt und bei 20° C. schmilzt; das spec. Gew. beträgt 1,120 bei 15° C. Die Darstellung des Methylantranilsäuremethylesters erfolgt nach den Angaben der Patentschrift 122 568<sup>1)</sup>. Als Beispiel für die Darstellung synthetischer Blumengerüche wird im Folgenden das für die Herstellung von künstlichem Mandarinenöl vortheilhaft innegehaltene Mischungsverhältniss angegeben: 800 g d-Limonen, 250 g Dipenten, 1 g Decylaldehyd, 2 g Nonylaldehyd, 4 g Linalool, 3 g Terpineol, 40 g Methylantranilsäuremethylester.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung synthetischer Blumengerüche, gekennzeichnet durch Zusatz von Methylantranilsäuremethylester zu anderen Riechstoffen.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Deutschlands auswärtiger Handel in den ersten neun Monaten 1901.

Nach einer Zusammenstellung in der „Vossischen Zeitung“ betrug in der Zeit vom 1. Januar bis 30. September 1901 in Doppel-Centnern die

	Einfuhr	Ausfuhr
1901	333 084 181	235 710 717
1900	335 453 994	241 004 855
1899	331 120 772	225 591 825
1898	312 401 121	221 764 236
1897	292 355 691	201 941 875
1895	234 632 009	171 100 953
1893	219 382 278	152 617 939

Hiernach war die Einfuhr im laufenden Jahre um 2,4 Mill. dz oder 0,7 Proc., die Ausfuhr um 5,3 Mill. dz oder 2,2 Proc. geringer als im Vorjahr. Die Zahlen zeigen, von welchem Einfluss die i. J. 1893 begonnene Politik der Handelsverträge auf die Entwicklung unseres Aussenhandels gewesen ist. Die Einfuhr ist in diesen acht Jahren um 114 Mill. dz oder 52 Proc., die Ausfuhr um 83 Mill. dz oder 53 Proc. gestiegen.

Lässt man den für den eigentlichen Waarenhandel nicht in Betracht kommenden Edelmetall-

verkehr weg, so erhält man folgende Werthzahlen in Mill. M.:

	Einfuhr	Ausfuhr
1901	4222	3412
1900	4317	3398
1899	4058	3099
1898	3788	2736
1897	3437	2684
1895	3051	2408
1893	2938	2330

Hiernach war die Einfuhr um 95 Mill. M. geringer als im Vorjahr, während die Ausfuhr noch einen Überschuss von 14 Mill. M. zeigt. Es bedarf aber nur eines Hinweises darauf, dass für Eisen und Kohlen noch die 1900er Preise berechnet sind, um darzuthun, dass dieses Plus bei endgültiger Werthfestsetzung sich in ein Minus verwandeln wird.

Die Zuckerausfuhr ist, was den Rohzucker betrifft, von 3432 170 auf 3021 297 dz gesunken, während Brodzucker etc. (Zuschussklasse b) 3 979 013 dz gegen nur 2 864 633 dz im Vorjahr ausgeführt sind. Der Werth der gesammten

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 857.