

## **Bericht über Patente**

von

**Ulrich Sachse.**

Berlin, den 1. December 1890.

**Apparate.** G. Olberg in Grevenbroich. Verdampf- und Destillirapparat. (D. P. 52975 vom 3. Mai 1889, Kl. 89.) Durch Aufeinanderreihen und Zusammenschliessen von Platten oder gerippten Platten werden nach Art der Filterpressen abwechselnd Heizkammern und Verdampf- bezw. Destillirkammern gebildet. In letztere wird die zu verdampfende oder zu destillirende Flüssigkeit in Sprüh- oder Nebelform eingeführt, wo sie der Wirkung der benachbarten Heizkammer und eines Vacuums unterliegt. Durch eine gemeinschaftliche Saugöffnung verlassen die dampfförmigen Producte, durch einen hiervon abzweigenden Rohrstutzen die flüssigen Producte den Apparat.

E. Beckmann in Leipzig. Vorrichtung zur Verhinderung des Siedeverzugs und des damit verbundenen Stossens von siedenden Flüssigkeiten. (D. P. 53217 vom 11. September 1889, Kl. 12). Bisher hat man sich darauf beschränkt, die leichtere Bildung und Ablösung der Dampfblasen durch Anätzen der Gefässinnenwand, durch Einwerfen von Metallschnitzeln, von ungebranntem Thon, von Speckstein u. s. w. oder aber durch Einleiten eines Gasstromes oder Einführung gaserzeugender Agentien (Metall und Säure, Palladiumwasserstoff) und Vorrichtungen (Elektroden) zu bewirken. Die neue Vorrichtung vermindert den Siedeverzug und das Stossen siedender Substanzen durch Einfügung relativ gut wärmeleitender Materialien in die Heizfläche solcher Siedegefässe, welche aus chemisch davon verschiedenem, die Wärme schlechter leitendem Material bestehen. So werden in Glaskolben oder Retorten Warzen von sogen. Schmelzglas, durch welche hindurch noch Stücke Platindraht u. s. w. eingeschmolzen sein können, angebracht.

W. Th. Walker in Bishopswood (Middlesex, England). Vertheilungsvorrichtung für die Gase oder Dämpfe in Colonnen-Destillirapparaten. (D. P. 52652 vom 6. December 1889, Kl. 12.) Um eine möglichst vielfache Vertheilung der Gase bezw. Dämpfe in

den einzelnen Kammern der Colonne zu erzielen, sind in denselben statt der gewöhnlichen Hauben länglich rechteckige Gefässe umgestürzt, sodass dieselben mit ihren gezahnten Rändern auf den Böden der einzelnen Kammern stehen. Von den beiden Längsseiten dieser Vertheilgefässe gehen eine Anzahl gleich tiefer, aber schmalerer Fortsetzungen rechtwinklig nach dem Umfang des Gefässes hin, welche an ihren Enden geschlossen und an ihren unteren Rändern, wie das ganze Vertheilungsgefäss, gezahnt sind. Das Gas bezw. die Dämpfe, welche durch eine längliche Oeffnung in der Mitte des Vertheilungsgefässes eintreten, werden am Boden des letzteren vielfach zertheilt und mit der die Kammer erfüllenden Flüssigkeit in Berührung gebracht. Die Letztere wird ferner durch an die Wandung der Colonnenkammer angesetzte Scheidewände gezwungen, von ihrem Eintritt bis zum Austritt an den Wänden der schmalen Fortsetzungen der Vertheilungsgefässe entlang bezw. um dieselben herum zu fliessen.

P. Boessneck in Leipzig-Lindenau. Apparate zur Verdichtung von Gasen oder Dämpfen. (D. P. 52811 vom 20. Aug. 1889, Kl. 12. Die Verflüssigung von Gasen, deren kritischer Punkt sich der gewöhnlichen Temperatur nähert, veranlasst in den Sommermonaten die grössten Schwierigkeiten, besonders bei Mangel an der genügenden Menge und der erforderlichen niedrigen Temperatur des Kühlwassers. Nach vorliegender Erfindung hilft man sich in diesen Fällen dadurch, dass man die bei der Verdampfung eines Gases mit höherer kritischer Temperatur entstehende Wärmeabsorption benutzt, um Gase mit niederem kritischen Punkt zu verdichten, und kann auf diese Weise die letzteren comprimiren bei einer sonst nicht möglichen Temperatur des Kühlwassers. Ohne Verlust an mechanischer Arbeit spart man also an Kühlwasser durch bessere Ausnutzung desselben. Man kann z. B. Kohlensäure verdichten unter Zuhilfenahme eines anderen verdampfenden Gases (schweflige Säure, Ammoniak etc.) bei Ausnutzung des Kühlwassers bis zu einer über den kritischen Punkt der Kohlensäure ( $31^{\circ}$  C) hinausgehenden Temperatur. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Reihe sinnreich verbundener Schlangen- und Kühlgefässe.

J. Gamgee in London. Verfahren und Apparate zur Condensation von Gasen und Dämpfen. (D. P. 52816 vom 24. Januar 1890, Kl. 12.) Die Erfindung betrifft die Condensation und Verdichtung von Dämpfen und Gasen, sowohl solcher, welche aus Abscheidebehältern herrühren oder aus der Auspuffleitung von Dampfmaschinen oder anderer mit Dampf betriebenen Apparate austreten, als auch solcher, die in Kühl- oder Gefrierapparaten verwendet werden, und besteht hauptsächlich darin, dass die Condensation und Verdich-

tung bewirkt wird, indem man den Dampf oder das Gas zwingt, bei dem Uebertritt in ein Sammelgefäß den Widerstand von Flüssigkeitssäulen zu überwinden. Demgemäss wird die Anwendung von Kühlwasser zur Verdichtung und Abkühlung von Destillaten und zur Condensation von Dämpfen — besonders von Aether, Ammoniak und anderen bei Motoren und Eismaschinen verwendeten Flüssigkeiten — unnöthig. Die Verdichtung und Condensation solcher Stoffe erfolgt vielmehr äusserst wirkungsvoll und sparsam, indem man den Dampf zwingt, durch Windungen von Leitungsröhren oder durch zickzack- oder spiralförmig angeordnete Rohre aufzusteigen, so dass der Dampf oder das Gas nach und nach den Widerstand mehrerer Flüssigkeitssäulen überwinden muss, bis die Expansionsfähigkeit desselben ver-schwindet und die Condensation vollendet ist.

**Metallsalze.** W. Shapleigh in Camden (New-Jersey, (V. St. A.). Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Bleichlorid. (D. P. 52620 vom 15. October 1889, Kl. 12.) Die Darstellung des Bleichlorids geschieht durch Fällen einer Bleinitratlösung mittelst Salzsäure. Behufs Oxydation der gebildeten niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen wird sowohl während des Fällens des Bleichlorids, als auch während der Auflösung des Bleies in der verdünnten Salpetersäure, bei der Bereitung der Bleinitratlösung Luft eingeblasen. Die Patentschrift beschreibt ausserdem eine einfache, aber bequem zu handhabende Apparatur zur Ausführung des Verfahrens.

Th. Peters in Chemnitz. Verfahren zur Verwerthung der Eisenrückstände, welche von der Reduction organischer Nitroverbindungen herrühren. (D. P. 52803 vom 28. December 1889, Kl. 12.) Die Eisenrückstände, wie solche in der Hauptsache bei der Fabrikation von Anilin und dessen Homologen, von Naphtylamin, von Phenyl- und Toluylendiamin und von anderen organischen Amidverbindungen gewonnen werden, werden der Einwirkung von Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationsgraden, mit oder ohne Zusatz eines oxydirend wirkenden Mittels, unterworfen. Es wird auf diese Weise ein in der Regel basisches Ferrisulfat, je nach der Concentration der angewandten Schwefelsäure, in gelöstem Zustande oder in fester Form gewonnen.

**Halogene.** R. Dormer in Garston bei Liverpool (England). Verfahren zur Darstellung von Chlor. (D. P. 52705 vom 27. September 1889, Kl. 12.) Um sämmtliches Chlor der Salzsäure als Chlor zu gewinnen, wird Mangansuperoxyd und Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure aufeinander einwirken gelassen. Das hierbei resultirende Mangansulfat wird mit Chlorcalcium, wie solches nach Weldon oder Dunlop bei

der Regenerirung des Mangansuperoxyds aus Manganchlorürslaugen erhalten wird, in Manganchlorür und Calciumsulfat umgesetzt. Aus dem Manganchlorür wird dann Mangansuperoxyd in einer der bekannten Weisen gewonnen. Die Darstellung des Chlors und die Umsetzung des Mangansulfats mittelst Chlorcalciums kann auch in einer Operation ausgeführt werden, indem man Mangansuperoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure und Chlorcalcium gleichzeitig aufeinander einwirken lässt, in welchem Falle der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:



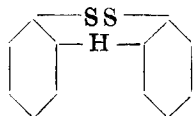
Silesia, Verein Chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte bei Saarau (Schlesien). Verfahren zur Nutzbarmachung des beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums durch Darstellung künstlichen Kryoliths. (D. P. 53045 vom 19. September 1889, Kl. 12.) Das beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate entwickelte Fluorsilicium wird durch Einleiten in Wasser in eine Lösung von Kieselfluorwasserstoff übergeführt und letztere durch Behandeln mit Thonerdehydrat und kohlensauren oder kaustischen Alkalien in ein Gemisch von künstlichem Kryolith (Alkalialuminiumdoppelfluorid) und Kieselsäure umgewandelt. Das erhaltene Product lässt sich vortheilhaft bei der Fabrikation von Milch- und Emailleglas oder Emaille verwenden, wobei es wegen seines hohen, circa 70 pCt. betragenden Gehaltes an künstlichem Kalialuminiumdoppelfluorid den natürlichen Kryolith völlig ersetzt.

Organ. Verbindungen, verschiedene. A. S. Nettel in Prag. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus den Kochlaugen der Sulfitcellulose-Fabrikation. (D. P. 52491 vom 1. October 1889, Kl. 12.) Die bei der Sulfitcellulosefabrikation abfallende Kochablauge wird zunächst entweder durch Filzbeutel oder durch mit Sägemehl gefüllte Filterkästen oder in ähnlicher Weise filtrirt und so von etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen befreit; behufs weiterer Reinigung wird das Filtrat, das neben der organischen Substanz in der Hauptsache Kalksalze enthält (100 Theile Lauge geben im Mittel 12 Theile Trockensubstanz mit 9,5 organischen und 2,5 mineralischen Bestandtheilen), zur Abscheidung dieser, in mit Dampfeinrichtung versehenen Holzbottichen mit der den Kalksalzen reichlich äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und unter Umrühren so lange erwärmt, bis alle freie und frei gewordene schweflige Säure, die nach Wunsch aufgefangen und anderweitig verwerthet wird, ausgetrieben ist, während gleichzeitig der in der Lauge enthaltene Kalk als schwefelsaurer Kalk zu Boden fällt. Einen etwaigen Ueberschuss von zugesetzter Schwefelsäure beseitigt man durch vorsichtiges

Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk oder Aetzkalk. Die über den Bodensatz stehende, sich schnell klärende Flüssigkeit kann entweder durch vorsichtiges Abziehen oder durch Filterpressen von diesem getrennt werden. — Sieht man von der directen Gewinnung der in der Lauge enthaltenen schwefligen Säure ab, so wird zu der filtrirten Lauge eine entsprechende Menge Kalk zugesetzt, wodurch sich der in der Lauge vorhandene Kalk mit dem zugesetzten als unlöslicher, einfach schwefligsaurer Kalk abscheidet, der, wie oben angegeben, von der Lauge getrennt wird. Die so gereinigten Laugen werden in besonders hierzu geeigneten Verdampfapparaten auf ca. 40° B. eingedickt, eventuell auch zur Trockne gebracht und, wenn ohne weitere Zusätze verarbeitet, in noch warmem Zustande mit der doppelten Menge eines Gemisches von 2 Theilen Aetzkali und 1 Theil Aetznatron versetzt und in eisernen Gefässen unter stetem Umrühren und unter Vermeidung einer Verkohlung 1 bis 4 Stunden je nach Bedarf auf über 180° C. erhitzt und das so gewonnene Product in bekannter Weise, behufs Reindarstellung der Oxalsäure bezw. oxalsaurer Verbindungen, weiter behandelt; oder es werden die gereinigten und von Kalksalzen befreiten Ablaugen auf 30° B. eingedickt und in dieser oder ähnlicher Concentration mit Säge- oder zerkleinerten Schälspänen, oder ähnlichen organischen Substanzen vermischt und zu einem dicken, möglichst gleichartigen Brei verarbeitet, der sodann, wie oben, entsprechend mit Aetzkalken versetzt und in gleicher Weise weiter behandelt wird. —

P. Riehm in Oberröblingen a. See. Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung von Phenolen und Kresolen aus dem Kreosot. (D. P. 53307 vom 25. December 1889, Kl. 12.) Zur Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, Ortho-, Meta- und Parakresols aus den Kreosoten des Braunkohlen-, Steinkohlen- oder Holztheers werden durch Behandlung des Kreosots mit Barythydrat die Barytsalze der Phenolkörper hergestellt und letztere durch fractionirte Krystallisation getrennt, aus welchem die Phenole selbst durch Mineralsäuren abgeschieden werden. Andererseits kann die Abscheidung der einzelnen Phenole durch successive fractionirte Neutralisation der Kreosote mit Barythydrat bewirkt werden, worauf dann die krystallisirten Salze mittelst Mineralsäuren zersetzt werden. Die Löslichkeit der verschiedenen in Betracht kommenden Phenolbaryte verhält sich wie folgt: das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 pCt. seines Gewichts an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 pCt., das des Parakresols 325 pCt. Wasser von 100° C. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt.

M. Lange in Amersfoort (Holland). Verfahren zur Darstellung von geschwefeltem Oxydiphenylamin. (D. P. 52827 vom 29. August 1889, Kl. 12.) Das *m*-Oxydiphenylamin [Calm <sup>1)</sup>] lässt sich durch Erwärmen seiner Salze mit Schwefel in Thio-substitutionsproducte überführen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die trockenen Salze mit Schwefel zu erhitzen, sondern es genügt, in die heissen Lösungen der Alkalisalze des Oxydiphenylamins Schwefel einzutragen und längere Zeit zu kochen. Sehr vortheilhaft zur Beendigung der Reaction ist es, Alkali in grösserer Menge anzuwenden, als zur Salzbildung mit dem Oxydiphenylamin erforderlich ist, indem durch dieses der entstehende Schwefelwasserstoff gebunden und die Reaction beschleunigt wird. Ist überschüssiges Alkali nicht vorhanden, so geht die Reaction unter Schwefelwasserstoffentwicklung vor sich. Derselbe Effect wird erzielt, wenn man Polysulfide auf Oxydiphenylamin einwirken lässt bezw. wenn man den Schwefel zunächst durch Kochen mit Alkali in Lösung bringt und alsdann in die heisse alkalische Lösung des Alkalipolysulfids das Oxydiphenylamin einträgt. Die Abscheidung des Thiooxydiphenylamins kann durch Zusatz von Säuren zu dem Reactionsproduct erfolgen. Es gelingt jedoch, auch durch Zusatz von sauren Salzen, wie Natriumdicarbonat u. s. w., dasselbe auszufällen. Das Thiooxydiphenylamin gehört zu der Klasse der Disulfide. Es kommt ihm die Formel



zu.

Der Körper stellt ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, in festen Alkalien leicht, in Ammoniak und Alkalicarbonaten schwieriger lösliches Pulver dar. Alkalisulfide lösen es leicht auf, ebenso Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w. Durch Benzin wird das Thiooxydiphenylamin aus seinen Lösungen in Kohlenwasserstoffen abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei ca. 155°. Das Thiooxydiphenylamin soll vornehmlich als Arzeneimittel dienen. Es kann aber auch zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dijodphenoljodid, Dijodresorcinmonoiodid und Jodsalicylsäurejodid. (D. P. 52828 vom 30. August 1889, Zusatz zum D. P. 49739<sup>2)</sup> vom 9. März 1889, Kl. 12.) Im Hauptpatent ist zuerst gezeigt, dass sich die noch unbe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 77.

kannten Jodsubstitutionsproducte der Phenole, welche das Jodatome am Sauerstoff gebunden enthalten, sehr leicht bilden lassen, wenn man eine alkalische Lösung der Phenole in eine Lösung von Jod in Jodalkalien einfließen lässt. Dieses Verfahren wurde bis jetzt nur in Anwendung auf Thymol und  $\beta$ -Naphthol beschrieben. Es hat sich ergeben, dass sich auch das Phenol, das Resorcin und die Salicylsäure in derselben Weise in entsprechende Jodverbindungen wie die des Hauptpatentes überführen lassen, wenn diese Producte dem dort beschriebenen Verfahren unterworfen werden. Die neuen Producte sollen pharmaceutischen Zwecken dienen, wie die Analogen des Hauptpatentes.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Jod-*o*-Oxytoluylsäurejodiden. (D. P. 52833 vom 7. Januar 1890, zweiter Zusatz zum D. P. 49739 vom 9. März 1889, Kl. 12, siehe vorstehend. Wie im vorstehenden D. P. 52828, dem 1. Zusatz zum Patent 49739, nachgewiesen ist, lässt sich die Salicylsäure, dem Verfahren jenes Patentes unterworfen, ebenfalls in solche Jodsubstitutionsproducte überführen, in welchen das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt worden ist. Es hat sich ergeben, dass sich auch die nächst höheren Homologen der Salicylsäure, die *o*-Oxy-, *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren unter Erzielung desselben Effects in der gleichen Weise behandeln lassen. Die neuen Körper sollen gleichfalls zu pharmaceutischen Zwecken dienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Carvacroljodid. (D. P. 53752 vom 25. Februar 1890. Dritter Zusatz zum D. P. 49739 vom 9. März 1889, Kl. 12, siehe vorstehend). Ersetzt man in dem Verfahren des D. P. 49739 Thymol durch dessen Isomeres, das Carvacrol, so erhält man ein Jodsubstitutionsproduct des letzteren, welches in seinen allgemeinen Eigenschaften den in dem D. P. No. 49739 und den Patenten No. 52828 und 52833 beschriebenen neuen Jodderivaten von Phenolen und deren Carbonsäuren gleicht. Dasselbe soll, wie die Producte des Hauptpatentes, zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Abscheidung von Aethyläther aus Bromäthyl. (D. P. 52982 vom 24. October 1889, Kl. 12.) Bei der Darstellung von Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Aethylschwefelsäure entstehen stets neben dem Bromäthyl 7 bis 9 pCt. Aethyläther, der sich von ersterem durch Fractioniren nicht trennen lässt, da beide Körper fast gleichen Siedepunkt haben. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Aethyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt

beispielsweise für die Darstellung von Nitrophenetol aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Aethergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert. Das neue Verfahren, welches eine völlige Trennung des Aethers von dem Bromäthyl gestattet, beruht auf der Thatsache, dass, im Gegensatz zu älteren Angaben der Literatur, der Aethyläther löslich ist in concentrirter Schwefelsäure, welche ihrerseits bekanntlich auf Bromäthyl nicht einwirkt. Da beim Behandeln des ätherhaltigen Bromäthyls mit concentrirter Schwefelsäure infolge der Wärmeentwicklung Bromäthyl sich verflüchtigen würde, so arbeitet man in starkwandigen, geschlossenen Glaskolben oder am Rückflusskühler wie folgt: Zu der vom Aether zu befreienden Menge Bromäthyl, etwa 40 kg, wird portionsweise Schwefelsäure von 66° B. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure, durch den aufgenommenen Aether specifisch leichter geworden, an die Oberfläche steigt. Man giebt nun so lange unter Schütteln portionsweise Säure zu, bis dieselbe wieder ein grösseres specifisches Gewicht hat als das etwas warme Bromäthyl und infolge dessen zu Boden sinkt. Man braucht etwa das gleiche Gewicht Schwefelsäure. Das von der Schwefelsäure mittelst Scheidetrichter getrennte Bromäthyl erweist sich jetzt als völlig frei von Aethyläther. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 1.476, während es vor der Behandlung mit Schwefelsäure nur 1.375 bis 1.380 betrug.