

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Celluloseestern. (No. 112 817. Zusatz zum Patente 105 347¹⁾ vom 26. August 1898. Guido Graf Henckel-Donnersmarck in Neudeck i. Schl.)

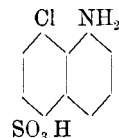
Im Hauptpatente ist ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetaten beschrieben worden, welches darin besteht, dass man bei der Behandlung structurloser Cellulose mit Zink- oder Magnesiumacetat, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid die Reaction durch Zusatz eines Verdünnungsmittels, wie Nitrobenzol u. dgl., mässigt. Die vorliegende Erfindung betrifft den Ersatz der in dem Verfahren des Hauptpatentes verwendeten Essigsäure bez. der Essigsäurederivate durch die analogen Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren. Man mischt äquimoleculare Mengen von structurloser Cellulose, vortheilhaft in der Form, wie sie aus den Lösungen von Cellulosesulfocarbonaten in bekannter Weise abgeschieden ist, und Zink- oder Magnesiumsalz einer Fettsäure. Man kann auch eine Mischung der Zink- und Magnesiumsalze dieser Säuren anwenden. Das Salz oder die Salze werden vortheilhaft in Form einer concentrirten Lösung angewendet, welche mit der Cellulose innig vermischt wird. Die Mischung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Zu der trocknen Mischung fügt man zwei Moleculé eines Säurechlorides und eine kleine Menge, etwa 10 Proc., eines Säureanhydrides hinzu. Säurechlorid und Säureanhydrid sind entweder Derivate der in dem Zink- oder Magnesiumsalz enthaltenen Säure, und zwar einer höheren Fettsäure bez. fettaromatischen Säure, oder sie können Derivate anderer fetter oder fettaromatischer Säuren sein, oder auch es können die angewendeten Zink- bez. Magnesiumsalze, das Säurechlorid und Anhydrid jedes sich von einer anderen Säure ableiten. Die Mischung von Cellulose, Salz, Chlorid und Anhydrid wird auf dem Wasserbade bis zum Dickwerden erhitzt, worauf man Nitrobenzol hinzufügt, und zwar zuerst in kleinen Antheilen, dann in immer grösseren, entsprechend dem Fortschreiten der Reaction. Das Reactionsproduct ist eine Lösung, aus welcher der Celluloseester in leichten, voluminösen Flocken abgeschieden wird, wenn die Lösung in Alkohol gegossen wird.

Patentanspruch: Die weitere Ausbildung des durch Patent 105 347 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze, das Chlorid und das Anhydrid der Essigsäure oder einzelne dieser Verbindungen durch die entsprechenden Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren ersetzt werden.

Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- α_3 -monosulfosäure. (No. 112 778. Vom 12. Januar 1899 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es wurde gefunden, dass in den Chlornaphtylamin-

sulfosäuren bei gewisser Stellung der einzelnen Gruppen zu einander beim Verschmelzen mit kautischem Alkali ein Austausch des Chlors gegen Hydroxyl stattfindet. Eine für diese Zwecke geeignete Gruppierung ist in der α_1 -Amido- α_4 -chlornaphtalin- α_3 -sulfosäure



vorhanden, welche z. B. durch Behandeln von α_1 -Chlor- α_4 -naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur dargestellt werden kann. Wird diese mit Alkalien verschmolzen, so wird das Chlor eliminirt, und es entsteht die $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- α_3 -monosulfosäure der Patentschrift 62 289.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- α_3 -monosulfosäure, darin bestehend, dass man α_1 -Amido- α_4 -chlornaphtalin- α_3 -monosulfosäure mit Ätzalkalien verschmilzt.

Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweisskörpern gemeinsamen Reactionen zeigen. (No. 112 975. Vom 30. Juli 1898 ab. Dr. Lilienfeld & Co. in Wien.)

Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren, welches im Wesentlichen darin besteht, dass ein zur Klasse der Phenole gehöriger Körper oder ein Gemenge mehrerer solcher Körper mittels Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentaoxyd oder Phosphorsulfochlorid (PSCl_3) oder Phosphorsäuren oder Salzsäure mit einer Amidosäure oder einem Gemenge verschiedener Amidosäuren condensirt werden. Die Amidosäuren werden in der Regel zu gleichen Theilen gemengt, das condensirende Agens wird in dreibis sechsfacher Gewichtsmenge einer Amidosäure und Phenol in zwei- bis fünffacher Gewichtsmenge einer Amidosäure zugesetzt; ein Überschuss an Phenol schadet nicht, da er beim nachträglichen Fällen mit Alkohol ausgewaschen wird. Beispielsweise werden ungefähr 20 g Phenol geschmolzen und annähernd dieselbe Gewichtsmenge Amidoessigsäure zugesetzt, dem Gemenge langsam 60 bis 120 g Phosphoroxychlorid beigelegt und so lange langsam und vorsichtig erhitzt, bis Proben des Reaktionsgemisches, mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, mit Kupfersulfatlösung die bekannte Biuretreaction in intensiver Weise zeigen. Der aus dem Producte isolirte freie synthetische Körper giebt die allen Peptonen und Albumosen charakteristischen Färbungs- und Fällungsreactionen und die analytisch gefundenen Zahlen von C, N, H, O liegen in den Grenzen der für die Peptone und Albumosen gefundenen Zahlen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweisskörpern gemeinsamen Reactionen zeigen, darin bestehend, dass ein zur Klasse der Phenole gehöriger Körper oder ein Gemenge mehrerer solcher Körper ver-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 1067.

mittelst Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorpentaoxyd, Phosphorsulfochlorid, Phosphorsäuren oder Salzsäure mit einer Amidosäure oder einem Gemenge verschiedener Amidosäuren condensirt wird.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen.

Vorrichtung zum Einbringen von Reinigungsmitteln u. dgl. in ein Metallbad.

(No. 111 771. Vom 15. August 1899 ab. Moritz Priester in Berlin.)

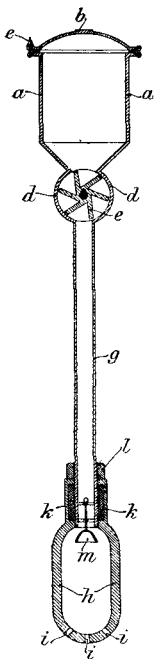


Fig. 8.

Patentanspruch: Vorrichtung (Fig. 8) zum Einführen von Reinigungsmitteln u. dgl. in ein Metallbad unterhalb der Oberfläche, sowie zur innigen Vermischung beider mit einander, dadurch gekennzeichnet, dass die pulverförmigen Stoffe mittels eines Schaufelrades (e) o. dgl. aus einem oberen Vorrathsbehälter (a) durch ein Verbindungsrohr (g) in eine untere, in das Metallbad hineinzuhaltende Kammer (h) befördert werden, hier vergasen und somit den Kammerinhalt durch den offenen oder gelochten Boden in das Metallbad treiben, wodurch eine innige Vermischung, die durch Umrühren der Masse mit der Vorrichtung selbst noch erhöht werden kann, erzielt wird.

Legiren von Metallen und Metallegirungen mit Magnesium. (No. 112 989. Vom 24. August 1899 ab. Aluminium- und Magnesiumfabrik in Hemelingen bei Bremen.)

Bekanntlich lässt sich Magnesium schwierig ohne Verluste durch Verbrennen (Oxydation) in geschmolzene Metalle, besonders in die schwer schmelzenden, wie Kupfer, Eisen, Nickel u. s. w., einführen. Ferner macht schon ein geringer Zusatz von Magnesium sehr viele Metalle spröde und zum Verarbeiten zu Gegenständen unbrauchbar, wenn die strukturverändernden Eigenschaften des Magnesiums nicht durch ein anderes weiches Metall beeinflusst bez. herabgemindert werden. Diese den Magnesiumlegirungen im Allgemeinen anhaftenden Übelstände werden durch das vorliegende Verfahren beseitigt, welches darauf beruht, dass die Herstellung der Legirungen durch Zusatz einer Aluminium-Magnesiumlegirung erfolgt, deren Herstellung bereits in dem Verfahren des Patentes 103 162¹⁾ angegeben ist. Diese Aluminium-Magnesiumlegirungen lassen sich in sämtliche in der Technik verwendeten Metalle oder Legirungen ohne Schmelzverlust und Explosionsgefahr einführen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Aluminium und Magnesium ertheilt den betreffenden Legirungen ein dichtes, zähes Ge-

füge, welches sie zur Herstellung von Güssen und zur Verarbeitung zu Gegenständen ausgezeichnet befähigt. Um schmied- und walzbare Legirungen herzustellen, genügt im Allgemeinen ein Zusatz bis zu 3 Proc. der Aluminium-Magnesiumlegirung; mit einem höheren Zusatze hergestellte Legirungen eignen sich mehr zum Gusse. Das Verfahren selbst wird in der Weise durchgeführt, dass das zu legierende Metall oder die zu legierende Legirung geschmolzen wird, und dass alsdann mit Hilfe eines geeigneten Instrumentes, z. B. einer Zange, die vorher gut vorgewärmte Aluminium-Magnesiumlegirung in Stück- oder Pulverform unter Umrühren zugefügt wird. Die so erhaltene Legirung wird tüchtig gemischt, von den Schlacken befreit und kann nun in Formen gegossen werden.

Patentanspruch: Verfahren zum Legiren von Metallen und Metallegirungen mit Magnesium unter Verwendung einer Magnesiumlegirung, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesium in Form einer Aluminium-Magnesiumlegirung zugesetzt wird.

Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. (No. 112 890. Vom 21. März 1899 ab. Urbain Le Verrier in Paris.)

Gewisse Erze, wie z. B. die aus Neu-Caledonien, geben bei der Reduction im Kupolofen leicht eine Eisen-Nickelschmelze. Bis heute konnte dieses Product nicht verarbeitet werden, da es nicht gelang, aus demselben in technisch einfacher Weise das Nickel rein abzuscheiden. Nach der vorliegenden Erfindung gelingt die Reinabscheidung des Nickels aus den Nickelsteinen vollständig in einer einzigen Operation. Die wesentlichen Unterschiede desselben von den früheren Verfahren bestehen darin, dass die Elektrolyse im neutralen oxydierenden Bade erfolgt, während früher mit stark sauren oder stark alkalischen Bädern gearbeitet wurde. Als Anoden werden hierbei die Rohnickelspeisen (Ferro-nickel, Nickelschmelze, Rohnickel), als Kathode eine Platte aus reinem Nickelblech oder jedem anderen passenden Leiter benutzt. Die Elektrolysirflüssigkeit enthält zweckmässig 10 Proc. eines löslichen Nickeldoppelsalzes, z. B. Nickelammoniumchlorid unter Zusatz von 5 Proc. Natriumchlorid. Von Zeit zu Zeit giebt man etwas Alkali- oder Erdalkali- (Calcium-) Hypochlorit oder ein anderes Oxydationsmittel zu. Dies hat den Zweck, event. vorhandenes Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydiren. Es gelingt so, alles Eisen in Form von gelbem Oxydhydrat auszufällen, während das Nickel sich rein an der Kathode abscheidet. Ein Überschuss von Hypochlorit ist zu vermeiden, da sonst Nickel als Ni_2O_3 mitgerissen wird. Man arbeitet zweckmässig mit einem Strome von zwei Volt bei einer Stromdichte von 100 Amp. pro Quadratmeter Kathodenfläche. Der Process dient in erster Linie zur Trennung von Nickel und Eisen; ist auch Kupfer zugegen, so schlägt dieses sich an der Kathode zugleich mit dem Nickel nieder. Zur Trennung elektrolysiert man bei Gegenwart von Kupfer ebenso, wie beschrieben, nur dass man die Stromintensität steigert und mehr Hypochlorit zugeibt. Das Kupfer geht dann an die Kathode, Nickel und Eisen fallen als Oxyde aus. Enthalten die Rohspeisen Schwefel, so bleibt dieser ungelöst, etwas Schwefel kann als Schwefelsäure in Lösung

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 456.

gehen; dies ändert jedoch am Verfahren nichts. Nur bei grossen Mengen von Schwefel würde die Leitfähigkeit stark beeinträchtigt werden, weshalb man dann zweckmässig die Speisen vorher entschwefelt.

Patentanspruch: Verfahren zum Raffiniren von Rohnickelschmelzen auf elektrolytischem Wege in einem Arbeitsgange, gekennzeichnet durch die Verwendung neutraler oxydirender Bäder.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Die Asbestindustrie Canadas.

M. Unter Asbest im eigentlichen Sinne versteht man bekanntlich eine faserige Varietät von Hornblende. Zum Unterschiede hiervon ist der weitaus grösste Theil des im Handel vorkommenden Asbestes eine faserige Varietät von Serpentin, Chrysotil genannt, welche dem echten Mineral sehr ähnlich ist, aber eine höhere Widerstandskraft gegen Feuer besitzt und auch an Stärke und Elasticität der Faser demselben weit überlegen ist. Während der in den Vereinigten Staaten von Amerika nur in geringen Mengen producirte Asbest das echte Mineral ist, stellt das canadische Product Chrysotil dar.

Das Vorkommen von Asbest in dem canadischen Dominion war bereits vor 50 Jahren bekannt. Schon i. J. 1851 veröffentlichte der damalige Director des „Canadian Geological Survey“, Mr. Logan, eine Abhandlung hierüber. Die erste Entdeckung einer Lagerstätte von commercieller Bedeutung wurde indessen erst i. J. 1877 in der Nähe von Thetford gemacht. Proben des hier gefundenen Minerals wurden versandt, und von Deutschland ging eine Offerte ein, die gesammte Production, falls ebenmässig der Probe entsprechend, zum Preise von 80 Doll. pro 1 ton zu übernehmen. Dies bildete den Beginn zu einer Industrie, die heute eine nicht unbedeutende Productionsquelle Canadas ausmacht.

Die gegenwärtig bearbeiteten Lagerstätten befinden sich fast ausschliesslich in der Nähe von Thetford und dem 90 engl. Meilen südlich davon gelegenen Black Lake, zwei Stationen der Quebec Central Railway, welche Sherbrook mit dem gegenüber von Quebec gelegenen Levis verbindet. Dieser District bildet nur einen kleinen Theil des ausgehenden Serpentinürtels, welcher sich von der Grenze des Staates Vermont aus in nordöstlicher Richtung bis über den Chaudière River erstreckt. Daneben giebt es noch eine sehr umfangreiche Mine in der Nähe von Danville an der Grand Trunk Railway, zwischen Richmond und Point Levis, sowie eine nur unbedeutende nördlich von dem Ottawa River, in der Ottawa Grafschaft, in der unter dem Namen der „Laurentian Rocks“ bekannten Formation.

Wie bereits bemerkt, besteht die Matrix aus Serpentin, in welchem der Asbest, eine seidenartige faserige Masse, unregelmässige Adern bildet, deren Durchmesser von demjenigen dünner Fäden bis zu 4—6 Zoll, zuweilen auch darüber, wechselt. Der grösste Theil der besten Qualität stammt jedoch aus Adern, welche nicht über $1\frac{1}{2}$ Zoll mächtig sind. Die normale Farbe des Minerals ist weiss, grünlich oder gelblich; in der Nähe der Erdoberfläche, sowie an Stellen, an welchen das Gestein

zertrümmert ist, ist dieselbe durch Oxydation des Eisengehaltes verändert. An häufigen Stellen sind die Adern durch Streifen fremdartiger Stoffe, wie Serpentin, magnetischem und Chrom-Eisenerz, durchschnitten, wodurch der Werth derselben erheblich beeinträchtigt wird. In dieser Hinsicht zeichnen sich die Thetford-Gruben gegenüber denjenigen von Black Lake durch grössere Reinheit vorthellhaft aus.

Über die chemische Zusammensetzung entnehmen wir einem Jahresbericht des „United States Geological Survey“ die nachstehenden Analysen; I. repräsentirt die beste Art des Minerals aus dem Thetford-Black Lake-District, II. eine Probe aus den Laurentian Rocks und III. die Matrix, Serpentin:

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
Kieselsäure	40,57	40,52	40,71
Magnesiumoxyd	41,50	42,05	41,48
Eisenoxyd	2,81	1,97	2,43
Aluminiumoxyd	0,90	2,10	2,39
Wasser	13,55	13,46	12,61

Die Gewinnung des Minerals erfolgt in zwei Abschnitten, einmal die eigentliche Grubenarbeit und sodann die Reinigung und Herrichtung des Asbestes für den Markt. Mit einer einzigen Ausnahme bilden die sämmtlichen Gruben gewöhnliche nach oben offene Brüche, aus denen das Gestein an Drahtseilen hinaufgewunden wird. Gegenwärtig beträgt die grösste bisher erreichte Tiefe 120 Fuss, der Umfang der Gruben ist theilweise ein ganz gewaltiger. Die erwähnte Ausnahme ist die Broughton-Mine, eine „Untergrund“-Mine, die von der Eigenthümerin, der Glasgow & Montreal Asbestos Co., an die United Asbestos Co., das italienische Asbest-Syndicat, verpachtet ist. Die Mine besitzt 3 Schächte, die in derselben gewonnene Faser hat eine Länge von 6—7 Zoll.

Die Reinigungsarbeit, „cobbing“ genannt, erfolgt zumeist auf maschinelltem Wege. Als die besten Reinigungsanlagen sind diejenigen der Danville Asbestos & Slate Co. bekannt. Nach der Reinigung wird das Mineral in 3 Sorten geschieden, hauptsächlich nach der Länge der Faser, die als „firsts“, „seconds“ und „thirds“ in den Handel kommen; was zurückbleibt, wird als „waste“ (Rückstand) verkauft. Die gewöhnliche Verpackungsart bildet ein Sack à 100 (am.) Pfund.

Der erste Asbest wurde in Canada i. J. 1878 producirt; die ganze Jahresmenge belief sich noch nicht auf 100 tons. I. J. 1884 ist die Production bereits auf 1141 tons, 1890 auf 9860 tons gestiegen, und das Angebot reichte kaum zur Befriedigung der Nachfrage aus, welche infolge der stetig grösser werdenden Zahl der Verwendungsarten fortwährend wächst. Heute dient das Mineral zur Anfertigung von Asbestpapier und -Pappe, von Packungen für Dampfmaschinen, von Feuer-