

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.
(No. 119 505. Vom 3. Januar 1899 ab.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren wird, namentlich wenn die zu verarbeitenden SO_2 -Gase sehr hochprozentig sind, bekanntlich eine so hohe Temperatur in den Reactionsgasen erzeugt, dass einerseits die Apparate und der Contact auf die Dauer leiden und leicht unbrauchbar werden können und andererseits durch Dissociation des SO_3 eine Rückbildung von SO_2 stattfinden kann. Zur Vermeidung dieser Übelstände werden unmittelbar in den Reactionsraum an verschiedenen Stellen kalte, regelbare Ströme der SO_2 haltenden Gase eingeleitet und diese kalten Gase mit den heißen Reactionsgasen vermischt, wodurch die Temperatur der letzteren auf jeden gewünschten Grad herabgedrückt werden kann und im Contactraum eine gleichmäßige, für den Process günstige Temperatur erzielt wird.

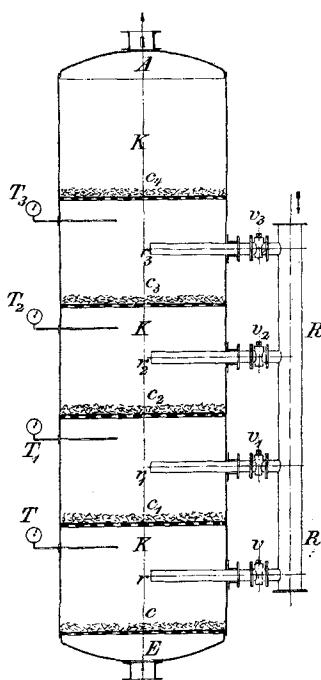


Fig. 7.

In dem Contactraum K (Fig. 7) ist der Contact $C C_1 C_2 C_3$ u. s. w. etagensförmig eingebaut. Die auf Reactionstemperatur vorgewärmtten, SO_2 haltenden Gase treten bei E in den Contactraum und durchstreichen den auf der ersten Etage aufgelagerten Contactkörper C . Es findet eine Oxydation eines Theiles von SO_2 zu SO_3 statt und die dabei frei werdende Reactionswärme erhöht die Temperatur der Reactionsgase. Man lässt nun aus dem Rohrnetz R durch ein Regelungsventil v so viel kalte

SO_2 -Gase bei r in den Contactraum einströmen und sich mit den heißen Gasen mittels eines geeigneten Vertheilers vermischen, dass das nun erhaltene Gasgemisch annähernd die ursprüngliche, bei E herrschende Reactionstemperatur hat. Bei jeder folgenden Contactetage ($C_1 C_2 C_3$ u. s. w.) spielt sich der gleiche oben geschilderte Vorgang ab, der durch die Wärmemessinstrumente $T T_1 T_2$ u. s. w. genau beaufsichtigt und in Folge dessen durch die Ventile $v_1 v_2$ u. s. w. genau geregelt werden kann. Selbstverständlich wird man in den oberen Etagen den Process so führen, dass die aus dem Contactraum austretenden Gase eine genügend hohe Temperatur besitzen, um zum Heizen der bei E zuströmenden SO_2 -Gase dienen zu können.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Regulirung der in dem Contactraum herrschenden Temperatur den in dem Contactraum befindlichen heißen Reactionsgasen unmittelbar kalte SO_2 haltende Gase zusimtzt.

Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. (No. 119 361; Zusatz zum Patente 117 358 vom 22. August 1899. Charles Ernest Acker in Niagara Falls (Niagara Cty, New-York, V. St. A.)

Patentansprüche: 1. Das durch Patent 117 358¹⁾ geschützte Verfahren zur Gewinnung von Ätzalkali durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legirungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen mit Dampf in der Abänderung, dass nur die Oxydation des Alkalimetallaltes der Legirung durch den Dampf auf dem Wege durch das mit dem elektrolytischen Behälter communicirende Canalsystem erfolgt, während die Bewegung der Masse selbst durch eine mechanische Bewegungsvorrichtung hergestellt und unterhalten wird, deren Wirkung event. durch die lebendige Kraft des Dampfes unterstützt werden kann. 2. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in das beiderseitig mit dem elektrolytischen Behälter communicirende Canalsystem, in welches der Dampf zur Oxydation des Alkalimetallaltes der Legirung eingeleitet wird, eine mechanische Bewegungsvorrichtung zur Erzeugung einer Circulation durch das Canalsystem eingeschaltet ist.

Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus Pyrazolonderivaten. (No. 117 575. Vom 26. Mai 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Sehr schöne und ausgiebige Baumwollfarbstoffe werden durch Kupplung von diazotirtem Primulin mit 5-Pyrazolonderivaten, deren Methylengruppe

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1901, 277.

in der 4-Stellung nicht substituiert ist, erhalten. Diese Farbstoffe, welche je nach Wahl des Pyrazolonderivates gelbe bis rothorange Nüancen aufweisen, zeigen sich durch gute Alkali- und namentlich durch Lichtecheinheit aus. Zur Darstellung dieser Farbstoffe dienen die diazotirte Sulfo-säure der durch Schmelzen von p-Tolidin mit Schwefel erhaltenen Primulinbase einerseits und die im Anspruch genannten Pyrazolonderivate als Kupplungssubstanzen andererseits.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle gelb bis orange direct färben den Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man diazotirte Primulinsulfosäure einwirken lässt auf: 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

Darstellung von secundären Disazofarbstoffen. (No. 117 972. Vom 22. September 1897 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Im franz. Pat. 232 299 sind secundäre Disazofarbstoffe beschrieben, die dadurch entstehen, dass man 1,4-Acetnaphtylendiamin-6- oder -7-sulfosäure nach erfolgter Diazotirung mit einem Phenol kuppelt, hierauf die Acetylgruppe abspaltet und die aus dem Amidoazokörper erhältliche Diazoverbindung von Neuem mit einem Componenten kuppelt. Bei Anwendung von Naphtolsulfosäuren an erster und von α -Naphtylamin an zweiter Stelle erhält man z. B. einen Farbstoff folgender Constitution: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H}) - \text{N} = \text{N} - \text{Naphtolsulfosäure}$. Es hat sich nun die merkwürdige Erscheinung gezeigt, dass man zu Farbstoffen gelangt, welche von den vorstehenden verschieden sind, wenn man z. B., statt von der Acetnaphtylendiaminsulfosäure auszugehen, den Farbstoff vom Acetyl-1, 4-Naphtylendiamin ausgehend aufbaut, indem man die Diazoverbindung dieses acetylirten Diamins mit 1, 7-Naphtylaminsulfosäure kuppelt, weiter diazotirt, die Diazoverbindung mit Naphtolsulfosäure combinirt und schliesslich die Acetylgruppe abspaltet. Die neuen Farbstoffe zeigen theilweise eine grössere Affinität zur Baumwollfaser, als die nach der alten Methode erhaltenen; theilweise lassen sie sich auch leichter auf der Faser diazotiren und entwickeln.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man Monoacidyl-1, 4-Naphtylendiamin nach erfolgter Diazotirung mit 1, 6- oder 1, 7-Naphtylaminsulfosäure combinirt, die erhaltene Amidoazoverbindung weiter diazotirt, die Diazoverbindung mit 2, 6-Naphtolmonosulfosäure oder 2-Naphtol-3, 6-Disulfosäure kuppelt und die Acidylgruppe aus den gebildeten Disazofarbstoffen abspaltet.

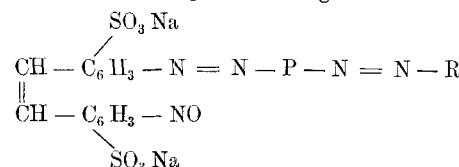
Darstellung von Acridinfarbstoffen mittels Benzaldehyd. (No. 118 075; Zusatz zum Patente 107 517 vom 13. Februar 1898. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 107 517¹⁾ geschützten Verfahrens, darin

bestehend, dass man die Condensationsprodukte von gleichen Molekülen eines aromatischen m-Diamins und Benzaldehyd a) zunächst mit dem salzsauren Salz eines in Parastellung substituierten aromatischen Monamins bei Wasserbadtemperatur condensirt und alsdann b) die so entstandenen Imide mit dem salzsauren Salz eines parasubstituierten aromatischen Amins zweckmässig in Gegenwart eines Lösungsmittels auf etwa 120 bis 160° erhitzt.

Darstellung von Disazofarbstoffen der Stilbenreihe. (No. 117 729. Vom 28. Februar 1899 ab. J. R. Geigy & Co., Basel.)

Die Condensationsprobe, welche man erhält, wenn man auf 2 Mol. p-Nitrotoluolsulfosäure bei Gegenwart von 1 Mol. p-Phenyldiamin bez. p-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 5$) starke Natronlauge (z. B. von 15 Proc.) in der Wärme (bei 70 bis 90°) einwirken lässt, lassen sich diazotiren, und zwar wird auf 1 Mol. in Reaction gegangenes Diamin 1 Mol. Nitrit verbraucht. Combinirt man die erhaltenen Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen, so erhält man neue substantive Disazofarbstoffe, welche zugleich von der Diamidostilben-disulfosäure und einem p-Diamin sich ableiten; ihre Constitution entspricht der allgemeinen Formel:



Von Werth sind besonders die gelb- bis rothbraunen Farbstoffe, welche mit folgenden Componenten erhalten werden: m-Phenyldiamin, m-Toluyldiamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, α -Naphtylamin, β -Naphtylamin, $\beta_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure, sowie Dimethyl- γ -Säure und Phenyl- γ -Säure, ferner Pyrogallol. Werthvoll sind ferner die Orangefarbstoffe, erhalten durch Combination mit Phenol, o-Kresol oder Salicylsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen der Stilbenreihe, darin bestehend, dass die Condensationsprodukte aus 2 Mol. p-Nitrotoluolsulfosäure mit 1 Mol. p-Phenyldiamin oder p-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 5$) diazotirt und mit Phenolen oder Aminen combinirt werden.

Darstellung von Farbstoffen der Rhodaminreihe. (No. 118 074. Vom 7. Februar 1897 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid auf Rhodamine entstehen neue Farbstoffe, welche blauer und auf der vegetabilischen Faser auch echter färben als die Ausgangsmaterialien und sich vor diesen dadurch auszeichnen, dass sie leicht in Wasser sich lösen und auch in neutraler wässriger Lösung nicht in Folge von Dissociation der Salze die freie Farbbase abscheiden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rhodaminreihe, darin bestehend, dass man Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid auf die di-, tri- und tetraalkylirten Rhoda-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 1184.

mine oder deren salzaure Salze mit oder ohne Anwendung geeigneter Lösungsmittel einwirken lässt.

Darstellung von Polyazofarbstoffen. (No. 116 639. Vom 2. März 1898 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Lässt man auf die in saurer Lösung dargestellten Monoazofarbstoffe mit der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure gleichfalls in saurer Lösung ein Molecül eines Tetrazoderivates einwirken, so entstehen Zwischenprodukte, die noch befähigt sind, ein weiteres Molecül eines Componenten zu binden und so in brauchbare Farbstoffe überzugehen. Von besonderem Werthe sind diejenigen Farbstoffe, die man, ausgehend von den o-Amidoazofarbstoffen, aus Anilin, α -Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure und der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure als Ausgangsmaterial in der geschilderten Weise erhalten kann. Verwendet man nun zur Kuppelung an letzter Stelle Amidonaphtholsulfosäuren, so erhält man Farbstoffe, die Baumwolle tief grünblau färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 108 266 auf die in saurer Lösung dargestellten Monoazofarbstoffe aus Anilin, α -Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure mit der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure ein Molecül eines Tetrazoderivates einwirken lässt und das entstandene Zwischenprodukt mit einem Molecül einer Amidonaphtholsulfosäure combinirt.

Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen. (No. 116 640. Vom 22. Mai 1898 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Primäre Disazofarbstoffe aus Amidonaphtholsulfosäuren, welche die Eigenschaft besitzen, mit Metallsalzen Lacke zu bilden, sind bisher nicht dargestellt worden. Es ist bisher nicht gelungen, die für die Praxis in Betracht kommenden Amidonaphtholdisulfosäuren mit solchen Diazoverbindungen zu paaren, welche zwei salzbildende Gruppen in der o-Stellung enthalten. Es hat sich nun gezeigt, dass man, ausgehend von der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure oder von der sog. Amidonaphtholmonosulfosäure S, wahre Beizenfarbstoffe, die gleichzeitig primäre Disazofarbstoffe sind, darstellen kann, wenn man als Diazoverbindung die diazotirte Amidoazoverbindung aus p-Amidosalicylsäure-azo- α -naphtylamin bez. deren 6- oder 7-sulfosäure anwendet. Diese Diazoverbindung vereinigt sich mit den genannten Amidonaphtholsulfosäuren sowohl in Gegenwart von Säure an erster Stelle oder auch an zweiter Stelle mit den von jenen Sulfosäuren sich ableitenden o-Amidoazofarbstoffen. Durch diese Zwischenschaltung des α -Naphtylamins sind nicht nur die Schwierigkeiten bei der Einführung der Salicylsäure in Farbstoffe aus 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure beseitigt, sondern es ist erst dadurch bei den aus den genannten Amidonaphtholsulfosäuren dargestellten primären Disazofarbstoffen der werthvolle Zweck erreicht worden, Farbstoffe erhalten zu haben, die bei der Nachbehandlung mit Chromsalzen aus der Faser in Lacke übergehen, welche echter sind als jene der

Farbstoffe der Patente 81 241 und 91 855. Von letzteren Farbstoffen unterscheiden sich auch die neuen Produkte dadurch, dass sie viel farbkräftiger sind.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Einführung des Salicylsäurerestes in die primären Disazofarbstoffe aus der peri-Amidonaphtholdisulfosäure 1.8.4.6 und der peri-Amidonaphtholmonosulfosäure S zum Zwecke der Gewinnung von Beizenfarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus Diazosalicylsäure durch Combination mit α -Naphtylamin oder dessen 6- oder 7-Monosulfosäure dargestellten Amidoazofarbstoffe nach dem erneuten Diazotiren a) entweder mit der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure oder der Amidonaphtholmonosulfosäure S in Gegenwart von Säure combinirt und auf die erhaltenen secundären Azofarbstoffe ein Molecül einer Monodiazoverbindung einwirken lässt oder b) mit den in saurer Lösung dargestellten o-Amidoazofarbstoffen aus einem Molecüle einer Diazoverbindung und einem Molecüle der 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure oder Amidonaphtholsulfosäure S vereinigt. Soweit bei dem Verfahren zur Combination weiter diazotirte Amidoazofarbstoffe aus den Cleve-Säuren verwendet werden, wird das Verfahren der Patente 73 901 und 83 572 mitbenutzt.

Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen. (No. 117 802; Zusatz zum Patente 116 640. Vom 22. November 1898 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Der Ersatz der Diazosalicylsäure in dem Verfahren des Patentes 116 640 (*siehe vorstehend*) durch diazotirte Pikraminsäure zum Zwecke der Darstellung von neuen beizenfärbbenden Polyazofarbstoffen aus der Amidonaphtholdisulfosäure K.

Darstellung grüner Farbstoffe der Naphtalinreihe. (No. 118 078. Vom 27. April 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Das im Patent 108 551 und 108 552 beschriebene Zwischenprodukt des Naphtazarins verbindet sich sehr leicht mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin und m- und p-Tolidin unter Bildung von Farbkörpern, deren Sulfosäuren ungebeizte Wolle schön grün anfärbten. Die Condensation vollzieht sich mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln und Condensationsmitteln. Am zweckmässigsten arbeitet man bei Gegenwart von Eisessig.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man das in den Patentschriften 108 551¹⁾ und 108 552²⁾ beschriebene Naphtazarinzwischenprodukt mit Anilin und seinen Homologen für sich oder in Gegenwart von Lösungsmitteln condensirt und die so erhaltenen Condensationsprodukte durch Behandlung mit Schwefelsäure in die Sulfosäuren überführt.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 95.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 95.

Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs aus 1, 8-Dinitronaphthalin. (No. 117 819. Vom 11. April 1900 ab. Farbwirke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Durch Einwirkung reducirender Mittel auf 1, 8-Dinitronaphthalin werden direct färbende Baumwollfarbstoffe erhalten von blauer, violetter bis schwarzer Nuance. Es wurde gefunden, dass unter Einhaltung gewisser Bedingungen, längeres Erhitzen mit Schwefelnatrium auf erhöhte Temperaturen, auch ein brauner Baumwollfarbstoff erhalten werden kann, der sich durch bedeutende Echtheit seiner Färbungen auszeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die wässrige Lösung von $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphthalin und Schwefelnatrium zur Trockne verdampft und den verbleibenden Rückstand noch längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt.

Klasse 23: Fett- und Oelindustrie.

Extraction ölhaltiger Substanzen. (No. 119 184.

Vom 27. April 1899 ab. George Mitchell in Westminster (Middlesex, Engl.)

Nach dem Verfahren wird aus ölhaltigen Vegetabilien, wie Nüssen, Bohnen, Früchten oder Samen, durch ein Lösungsmittel das Öl vollständig unter möglichst günstigen Bedingungen entfernt. Das Verfahren ermöglicht einen continuirlichen Betrieb, wobei die Mischung von Öl und Lösemittel an einem besonders geeigneten Punkte abgezogen wird, um dann in passender Weise getrennt zu werden. Zunächst werden die Vegetabilien unter einer Presse gebracht, um das Öl so viel als möglich zu entfernen. Hierauf werden die Rückstände, um sie für das vorliegende Verfahren geeignet vorzubereiten, ganz fein gemahlen. Dieses feine Mehl bringt man alsdann in eine sogenannte Behandlungskammer, in welcher es mit einem flüssigen Lösemittel in Berührung kommt. Am besten eignet sich hierzu Schwefelkohlenstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Extraction ölhaltiger Substanzen durch Hindurchführen derselben durch ein Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das mit Öl beladene Lösungsmittel an dem Punkte seiner grössten Sättigung continuirlich in Absetzgefässe geleitet wird, deren Scheitel unterhalb des Niveaus des in dem Extraktionsapparat befindlichen Lösungsmittels liegt und deren Boden mit dem Extraktionsgefäß derartig in Verbindung steht, dass die sich abscheidenden Substanzen in dieses zurückgeführt werden.

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

Herstellung eines Kautschuk- und Guttaperchaersatzes. (No. 119 635. Vom 6. Mai 1900 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Kautschuk- oder Guttaperchaersatzes, darin bestehend, dass man Harze oder harzartige Körper, wie Pech, Asphalt oder dergl., mit chinesischem Holzöl unter Erwärmen mischt, die Mischung

mit Chlorschwefel behandelt und alsdann event. mit Schwefel erhitzt, oder das mit Chlorschwefel behandelte Holzöl in Harz, Pech, Asphalt oder dergl. auflöst. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung von Harz, Asphalt oder Pech und Holzöl auf 200 bis 300° längere Zeit erhitzt und alsdann vulcanisiert. 3. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines Ersatzmittels für Guttapercha, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Harz, Pech, Asphalt oder dergl. Paraffin zusetzt, alsdann mit Holzöl mischt und die Mischung gemäss Anspruch 1 oder 2 weiter behandelt.

Herstellung eines Kautschuk- und Guttaperchaersatzes. (No. 119 637; Zusatz zum Patente 119 635 vom 6. Mai 1900. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 119 635 (*siehe vorstehend*) zur Herstellung eines Ersatzmittels für Kautschuk oder Guttapercha, dadurch gekennzeichnet, dass man der im Patent 119 635 beschriebenen Masse Kautschuk zusetzt. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Kautschuk bez. Kautschukabfälle in Naphtalin löst, zur Lösung die nach dem Hauptpatent erhaltene Masse hinzugiebt und das Naphtalin mittels Wasserdampfes entfernt. 3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Kautschuk bez. Kautschukabfälle in Naphtalin löst, zur Lösung Holzöl und Harz bez. harzartige Körper hinzufügt und nach dem Abtreiben des Naphtalins mittels Wasserdampfes die Masse vulcanisiert.

Herstellung celluloidartiger Producte. (No. 119 636. Vom 7. Juli 1900 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Im weiteren Verlauf der Versuche, einen geeigneten Ersatz des zur Celluloidherstellung verwendeten Camphers aufzufinden, wurde beobachtet, dass außer den Acetaten der beiden Naphtole (vergl. Patentschrift 118 052¹)) auch die Phenoxy- und Naphtoxylessigsäuren bez. deren Anhydride und Ester ganz hervorragendes Lösungsvermögen für Nitrocellulose zeigen; auch vermöge ihrer übrigen äusserst günstigen Eigenschaften müssen diese Körper als vollwertiger Ersatz des bei der Celluloidherstellung verwendeten Camphers angesehen werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Producte, dadurch gekennzeichnet, dass man Phenoxylessigsäuren, Naphtoxylessigsäuren bez. deren Anhydride oder Ester mit Nitrocellulose in der für die Herstellung von Celluloid üblichen Weise vermischt.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

Retorte zur Zinkgewinnung. (No. 119 518. Vom 8. December 1899 ab. J. L. Babé und Alexis Tricart in Paris.)

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1901, 296.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Retorten zur Gewinnung von Zink, welche besonders da vortheilhafte Anwendung finden, wo in der Beschickung Alkalien vorhanden sind, die beim Schmelzen den Thon der gewöhnlichen Retorten zerstören würden. Die Retorten bestehen im Wesentlichen aus einem langen Rohre *a* (Fig. 8) aus feuerfestem Material von geeigneter Zusammen-

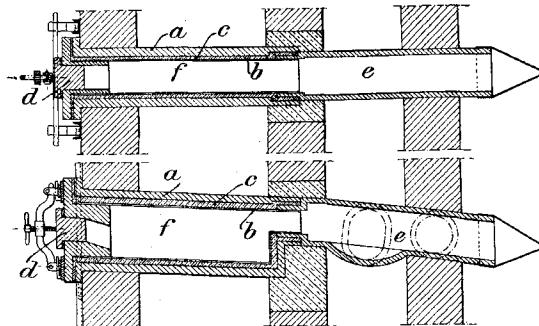


Fig. 8.

setzung, z. B. aus Magnesia. Im Innern dieses Rohres *a* befindet sich ein Rohr aus dünnem Eisenblech; zwischen diesem Rohr und der Retortenwandung ist ein Zwischenraum *c*, welcher mit einem Gemenge aus 95 Th. gebrannter Magnesia und 5 Th. gebranntem Kalk ausgefüllt ist. Bei sehr starker Erhitzung wird das Eisen weich und verbindet sich mit dieser Ausfütterung, welche bei dieser Temperatur sehr fest ist. Eine solche Retorte ist mehrere Wochen widerstandsfähig gegen das lebhafteste Feuer. Die Einführung der Beschickung in die Retorte geschieht durch den Spund *d*. Das Zink wird in der Vorlage *e* gesammelt, welche sich an jede Retorte anschliesst.

Patentanspruch: Retorte zur Zinkgewinnung, dadurch gekennzeichnet, dass in das aus feuerfestem Material, z. B. Magnesia, bestehende Rohr (*a*) ein Rohr (*b*) aus dünnem Eisenblech eingesetzt ist, wobei der verbleibende Zwischenraum (*c*) mit einem Gemisch aus reiner gebrannter Magnesia und gebranntem Kalk ausgefüllt ist.

Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. (No. 119 643; Zusatz zum Patente 113 935 vom 7. März 1899. Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin.)

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 113 935¹⁾ wird die Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums dadurch erhöht, dass demselben auf 100 Th. 2 bis 10 Th. Magnesium zugesetzt werden, und dass alsdann diese Legirung einem Verdichtungsprocess unterworfen wird. Derselbe Zweck wird erreicht, wenn man das Aluminium, welchem auf 100 Th. 2 bis 10 Th. Magnesium zugesetzt wurden, schnell zum Erstarren bringt, und zwar durch plötzliches Abkühlen.

Patentanspruch: Versfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums gemäss Patent 113 935, dadurch gekennzeichnet, dass die aus 90 bis 98 Proc. Aluminium und 2 bis 10 Proc.

Magnesium bestehende flüssige Legirung durch plötzliches Abkühlen zum Erstarren gebracht wird.

Klasse 78: Sprengstoffe, sowie Sprengen mittels Explosivstoffen, Zündwaarenherstellung.

Herstellung von Sprengstoffen mittels festgemachter Oele. (No. 119 593. Vom 7. Januar 1900 ab. Charles Girard in Paris.)

In der Patentschrift 100 522 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlorat- und Perchlorat-Sprengstoffen beschrieben, welches sich auf die Consistentmachung von Ölen vermittelst aromatischer Nitro- und Azoderivate gründet. Das Verfahren ist insofern noch unvollkommen, als es bei einer Anzahl sehr billiger Öle, wie Baumwollöl, Sesamöl u. a. m., eines so erheblichen Aufwandes an Nitro- und Azoproduct bedarf, dass der Sprengstoff nicht nur vertheuert, sondern auch in seiner Natur erheblich verändert wird. Die gleichen Übelstände ergeben sich, wenn bei Anwendung consistenterer Öle, wie Ricinusöl, die Sprengstoffe in tropischen Gegenden zur Verwendung kommen sollen, indem dann auch bei diesen Ölen der Zusatz an Nitro- oder Azoproduct erheblich gesteigert werden muss. Erfinder hat nun in dem bekannten, z. B. zur Herstellung von consistenten Schmiermitteln (Patentschrift 15 397) vorgeschlagenen Verfahren der Consistent- bez. Festmachung von Ölen vermittelst darin gelöster Seifen ein sehr geeignetes Mittel gefunden, irgend welchen Ölen die für den vorliegenden Zweck erforderliche Consistenz zu ertheilen, wodurch dieses Mittel ferner auch ermöglicht, den Gehalt des Sprengstoffes an Nitro- oder Azoderivaten beliebig zu beschränken und selbst ganz fortzulassen, so dass man es in der Hand hat, die Eigenschaften des Sprengstoffes fast beliebig abzuändern und ihn dadurch jedem Bedürfniss der Industrie anzupassen. Die zu benutzende Seife besteht am zweckmässigsten in Kali- oder Natronseife, welche mit pflanzlichem oder thierischem Öl hergestellt ist, aber auch in einer Harzseife bestehen kann. Die Seife muss zunächst bei 120 bis 130° getrocknet werden, um möglichst alle Feuchtigkeit auszutreiben. Sie wird dann in Menge von 10 bis 15 Proc. zum Öl gegeben, die Masse gerührt und 2 bis 3 Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt. Die Seife geht vollständig in Lösung. Wird es erforderlich, zu filtriren, so führt man die Filtration bei der Schmelztemperatur des festgemachten Öles aus; dieselbe hängt ab von der Art des Öles; bei Ricinusöl beträgt sie z. B. 105 bis 115°. Das filtrierte Product ist fast fest; seine Consistenz liegt zwischen derjenigen des Vaselins und Paraffins; es fliesst weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei 40° C.; auf 80° erhitzt ist es dagegen sehr leicht mit gepulvertem Chlorat bez. Perchlorat oder Nitrat mischbar; abgekühlt bildet das Gemisch eine sehr plastische Masse, die sich leicht in Bohrlöcher einbringen lässt und dieselben innig anschliessend ausfüllt; die Masse schwitzt nie aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffträger, der aus einem Chlorat, Per-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 994.

chlorat, Nitrat oder Gemisch derselben bestehen kann, in ein festgemachtes Öl eingehüllt wird, welches in bekannter Weise durch in der Wärme bewirkte Lösung einer vollständig getrockneten Seife in gewöhnlichem Öl erhalten wird, wobei der verbrennliche Bestandtheil des Sprengstoffes entweder aus dem festen Öl allein oder einer Lösung von Nitroderivaten, Azoderivaten, Nitroäthern oder einem Gemisch derselben in genanntem Öl, oder aus Nitroderivaten, Azoderivaten, Nitroäthern etc. oder Gemischen derselben, welche mit dem festen Öl nur durchfeuchtet sind, besteht.

Verfahren, Ammoniakalpetersprengstoffe wettersicherer und sprengkräftiger zu machen. (No. 119466. Vom 8. October 1897 ab. Dr. Franz Volpert in Dortmund.)

Versuche haben gezeigt, dass ein erheblicher Vortheil hinsichtlich der Sicherheit erzielt wird, wenn die gut gemahlenen Ammoniakalpetersprengstoffe stark, eventuell hydraulisch gepresst werden und die gepressten Producte einer Zerkleinerung und Körnung unterworfen werden. Hiermit ist gleichzeitig eine Erhöhung der Dichtigkeit und im Gefolge davon auch bessere Leistung und Haltbarkeit dieser Sprengstoffe verbunden. In Betracht können hierbei nur solche Sicherheitssprengstoffe kommen, deren schmelzbare organische Bestandtheile eine solche Härte besitzen, dass sie bei der Pressung bez. der bei derselben stattfindenden Wärmeentwicklung nicht durch Entweichen an die Peripherie des Presskörpers ein Entmischen und somit eine Ungleichmässigkeit des Sprengstoffes herbeiführen.

Die heutigen Haupttypen von Ammonsprengstoffen sind Dahmenit, Roburit und Westfalit. Dahmenit enthält Ammoniakalpeter in Verbindung mit reinem Kohlenwasserstoff und Kaliumbichromat, Roburit enthält Ammoniakalpeter in Verbindung mit Nitrokohlenwasserstoff und Kaliumpermanganat, Westfalit enthält Ammoniakalpeter in Verbindung mit Harz und etwas Kalisalpeter. Alle drei Typen zeigen eine ganz erhebliche Zunahme der Wettersicherheit durch die Pressung und Körnung; bei Dahmenit z. B. ist eine solche bis zu 55 Proc. festgestellt worden.

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Wettersicherheit und (oder) Leistung von Sicherheitssprengstoffen, bestehend aus Ammoniakalpeter als Hauptsauerstoffträger in Verbindung mit einfachen Kohlenwasserstoffen oder Substitutionsproducten derselben oder sonstigen Kohlenstoffträgern, wie Harze u. s. w., welche einzeln und (oder) im betreffenden Mischungsverhältniss geprüft einen Schmelzpunkt von nicht unter 45° C. besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Sprengstoffe einer hydraulischen oder ihr gleichkommen den Pressung mit nachfolgender Zerkleinerung bez. Körnung mit oder ohne Polirung des erzielten Korns unterworfen werden.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Einmaischverfahren bei der Diffusion. (No. 118 796. Vom 7. April 1900 ab. Anton Jelinek in Doxan (Böhmen).)

Die Erfindung bezweckt, eine Verbesserung des gegenwärtig üblichen Diffusionsverfahrens dadurch zu erzielen, dass man bei sonst gleich guter Entzuckerung der Rübenschitzel mit einer geringeren Durchschnittstemperatur in der Diffusionsbatterie arbeitet, als es bisher möglich ist. Bisher kann eine Anfangstemperatur von höchstens etwa 37,5° bei den frisch eingemischten Schnitteln erzielt werden, und die Temperatur in den einzelnen Diffusionscylindern wird im Verlauf der Diffusion bis auf 85° C. gesteigert. Durch diese hohe Temperatur werden jedoch die Säfte sehr verschlechtert. Bei dem vorliegenden Einmaischverfahren dagegen erhalten die frisch eingemischten Schnitzel durch den auf 95 bis 97,5° C. erhitzten Einmaischsaft sofort eine höhere Temperatur von etwa 50° C., welche rasch auf die zum Diffundiren nötige Temperatur von 55° C. steigt und im Verlauf der Diffusion in einer bestimmten Anzahl der Diffusionscylinder der Batterie nur bis auf höchstens 69° C. erhöht wird. Die niedrigere Temperatur verhindert bekanntlich den Übertritt von Salzen in die Säfte ganz beträchtlich, so dass man hierdurch einen höheren Reinheits-Quotienten der Säfte, sowie der Füllmasse erzielt.

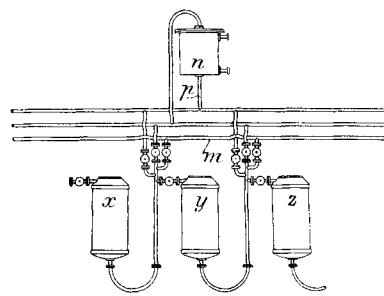


Fig. 9.

Patentanspruch: Einmaischverfahren bei der Diffusion, dadurch gekennzeichnet, dass von dem vorletzten Diffuseur (y) (Fig. 9) nach dem Einmaischen der darin befindlichen Rübenschitzel ein Theil des Rohsaftes (Rübensaftes) direct zur Saturation und ein weiterer Theil in ein besonderes Anwärmegefäß (n) geleitet und darin auf eine Temperatur angewärmt wird, welche sich der Siedebitze möglichst nähert, worauf der so angewärmete Rohsaft zum Einmaischen des letzten, mit frischen Schnitten gefüllten Diffuseurs (z) verwendet wird, zum Zwecke, bei sonst gleich guter Entzuckerung der Rübenschitzel mit einer geringeren Durchschnittstemperatur in der Diffusionsbatterie arbeiten zu können, als es bei den bisher üblichen Diffusionsmethoden möglich ist.

Behandlung von Zuckermassen in der Centrifuge. (No. 119 485. Vom 20. März 1900 ab. Wilhelm Lehrke in Braunschweig.)

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Behandlung von Zuckermassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuckermassen, nachdem sie in der Centrifuge abgeschleudert, ausgewaschen und geschmolzen (gelöst) sind, in derselben Centrifuge filtrirt werden.

Herstellung löslicher Stärke. (No. 119265. Vom 3. Februar 1898 ab. Dr. Friedrich Fol in Eger (Böhmen).)

Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Erzeugung löslicher Stärke auf trockenem Wege, welches es ermöglicht, bei ganz niederer Temperatur und unter Ausschluss von Feuchtigkeitszufuhr die vollständige Umwandlung der im handelsüblichen Sinne trockenen Stärke oder von ebensolchem Kartoffelmehl in die lösliche Form unter Vermeidung von Dextrinbildung herbeizuführen. Die Umwandlung wird nach diesem Verfahren bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur unter Einwirkung organischer oder anorganischer Säuren oder sauer reagirender Salze vorgenommen, wobei das Verfahren leichter als die bisher üblichen gestattet, die Dextrinbildung auszuschliessen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von löslicher Stärke, dadurch gekenn-

zeichnet, dass im handelsüblichen Sinne trockene Stärke verschiedener Art oder eben solches Kartoffelmehl mit festen organischen oder anorganischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Borsäure, so lange einer Temperatur von ca. 80° C. ausgesetzt wird, bis eine herausgenommene Probe sich in heissem Wasser klar löst, worauf man aus der erkalteten Masse die Säure und Dextrin durch Ausziehen mit kaltem Wasser entfernt und den Stärkerückstand bei niederer Temperatur trocknet. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Stärke mit den sauren Materialien nach vollzogener Umwandlung nicht mit kaltem Wasser gewaschen, sondern einfach durch beliebige alkalische Mittel neutralisiert wird.

Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

Der russisch-amerikanische Zollkrieg.¹⁾

M. Durch Abschnitt 5 des Dingley-Zolltarifgesetzes vom 24. Juli 1897 ist der Schatzamts-Sekretär der Vereinigten Staaten von Amerika gebunden, „im Falle irgend ein Land, eine Dependence oder Colonie, direct oder indirect, eine Prämie oder Vergütung für die Ausfuhr irgend eines Artikels oder irgend einer Waare aus diesem Lande, dieser Dependence oder Colonie gewährt und diese Waare oder dieser Artikel nach den Bestimmungen dieses Gesetzes einem Einfuhrzoll unterliegt, für die Einfuhr einer solchen Waare oder eines solchen Artikels, sei es dass derselbe direct von dem Productionslande aus oder sonst woher, sowie ohne Rücksicht darauf, ob er in demselben Zustande, in welchem er aus dem Productionslande exportirt worden ist, eingeführt wird oder ob er in Folge von Verarbeitung seinen ursprünglichen Zustand verändert hat, zuzüglich des sonst wie durch dieses Gesetz festgesetzten Zolles einen Zuschlagszoll zu erheben und zwar in Höhe des Netto betrages der gewährten Ausfuhrprämie oder Vergütung, gleichgültig, in welcher Weise dieselbe auch immer ausgezahlt oder gewährt werden mag“.

In Gemässheit mit der vorstehenden, in ihrem Wortlaut jedenfalls völlig unzweideutigen Bestimmung sind denn auch seit dem Inkrafttreten des Dingley-Zolltarifs von dem Schatzamtssecretär für die Einfuhr von Zucker aus solchen Ländern, welche die Ausfuhr dieses Artikels durch die Gewährung von directen Exportprämiens oder anderweitige Vergünstigungen von Staats wegen unterstützen, alljährlich entsprechende Zuschlagszölle festgesetzt und von den Zollbehörden erhoben worden. Wie u. a. für Deutschland und Frankreich, so auch für Holland und Russland. In Betreff der beiden letztgenannten Länder stellte sich das Schatzamt zu Washington auf den Standpunkt, dass die von den Regierungen derselben erlassenen Bestimmungen in Bezug auf die inländische Zucker-

Consumsteuer, die Befreiung des exportirten Zuckers von jeder Taxe und den Zuckerhandel selbst der Gewährung einer Ausfuhrprämie gleichkämen.

Es konnte daher Wunder nehmen, dass im April vorigen Jahres von dem Schatzamtssecretär eine Verfügung erlassen wurde, durch welche die Zollbehörden angewiesen wurden, für Zucker russischer Provenienz fortan keine Zuschlagszölle mehr zu erheben. Motivirt wurde diese Verordnung damit, dass das Schatzamt die Überzeugung gewonnen habe, die in Russland bestehenden Vorschriften über Zuckerconsum und Zuckerausfuhr könnten nicht unter dem Gesichtspunkte einer Exportprämie betrachtet werden. Indessen geht man wohl nicht fehl, wenn man diese Erklärung nur als eine aus augenblicklichen Opportunitätsgründen gesuchte Nothbrücke betrachtet und den wahren Grund für das Vorgehen des Schatzamtes in nachstehenden Vorgängen zu finden sucht. Durch Abschnitt 4 des Dingley-Zollgesetzes war der Präsident der Vereinigten Staaten ermächtigt, innerhalb zwei Jahren nach Inkrafttreten derselben mit auswärtigen Regierungen in Verhandlungen betr. den Abschluss von gegenseitigen Handelsverträgen zu treten. Der von dem Staatsdepartement zu Washington für die Leitung dieser Verhandlungen ernannte Special-Commissär John A. Kasson hatte, wie mit Frankreich, den britisch-westindischen Inseln, Argentinien und mehreren central-amerikanischen Republiken, so auch mit Russland den Entwurf eines gegenseitigen Handelsabkommens vereinbart. Insbesondere mit dem letztgenannten Lande schien der Abschluss eines Reciprocitysvertrages sehr erwünscht. Der Handelsverkehr zwischen den beiden Ländern basirte noch auf dem im Jahre 1833 abgeschlossenen Vertrage, der auf beiden Seiten für verbesserungsfähig angesehen wurde. Der von Mr. Kasson auf der einen Seite und dem russischen Delegirten Routkowsky auf der anderen ausgearbeitete Entwurf enthielt im Allgemeinen die nachstehenden Bestimmungen. Russland gewährte einen conventionellen Tarif für die Einfuhr nach dem europäischen Russland über Europa von einer Reihe von Artikeln, unter welchen gusseiserne

¹⁾ Der Aufsatz musste wegen Raumangels einige Wochen zurückgestellt werden, dürfte aber auch heute noch interessiren.
Die Redaction.