

Poren enthaltene Wasser allmählich durch Luft ersetzt wird, ist Gelegenheit zur Oxydation gegeben, da bekanntlich in den Trockenräumen meist durch Ventilation etc. für eine reichliche Luftzufuhr gesorgt wird. Beim Oberleder sind die Poren allerdings durch Fett ausgefüllt, doch kann in diesem Fall, wie auch beim Lagern der Häute, wenigstens an der Oberfläche eine nachträgliche Oxydation eintreten. Da vermutlich die oxydierte Haut ein gegen Wasser beständigeres Leder liefert, als die nicht oxydierte, so würde durch jene nachträgliche Oxydation eine Art Schutzdecke für die inneren Lederpartien entstehen. Hiermit steht im Einklang, daß das Leder nach längerem Lagern weniger Gerbstoff an Wasser abgibt, als unmittelbar nach vollendetem Gerbung. Aber auch die inneren Partien haben noch Gelegenheit zur Oxydation, wenn das Schmiermittel Superoxyde enthält. Bekanntlich wird das Oberleder überhaupt nicht ganz satt durchgegerbt, es gibt beim Kochen mit Wasser noch eine gewisse Menge Leim, während das Unterleder hierbei nur Leimtannat liefert<sup>69)</sup>). Es können daher die inneren, teilweise ungarnen Schichten mit den Doppelmolekülen des Degras in ähnlicher Weise reagieren, wie mit denjenigen des Gerbmaterials bei der Grubengerbung. Wie die Spaltung der Doppelmoleküle zu stande kommt, mag einstweilen dahingestellt bleiben — in erster Linie hätte man wohl wieder an Peroxydase zu denken, — jedenfalls hat Simand<sup>70)</sup> gezeigt, daß einem,

mit gutem Degras geschmierten Oberleder sich nach einigen Wochen nur noch ein Teil des letzteren durch Petroläther entziehen läßt. Schon viel früher hatte Knapp darauf hingewiesen, daß das Schmieren ein wahrer zweiter Gerbprozeß und das Oberleder gleichzeitig loh- und fettgar sei.

Wenn die Gerbsäuren auch innerhalb des Pflanzenleibs als Oxydationsmittel dienen, so müssen die Gerbmaterialien auch reduzierte Superoxyde bez. Monoxyde enthalten. Vermöge der unveränderten Carboxylgruppe können auch sie mit Hautmolekülen in Verbindung treten, nur wird diese Verbindung wegen ihrer amorphen Beschaffenheit längere Zeit in Anspruch nehmen. Daß sie das Leder nachteilig beeinflussen, ist kaum zu befürchten, da ja auch die ursprünglichen Superoxyde im Leder als Monoxyde vorhanden sind. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß die Phlobaphene ein wenig haltbares Leder liefern, da sie, wie wir beim Myrabolanenphlobaphen geschen haben, sehr leicht veränderlich sind und diese Veränderlichkeit wohl auch in Form von Leder beibehalten werden. Vielleicht hängt die gefürchtete Erscheinung des Narbenbruchs mit einem zu hohen Phlobaphengehalt des Leders zusammen, wenigstens spricht die Angabe von Parker und Gansser<sup>71)</sup> dafür, daß ein zum Narbenbruch geneigtes Leder durch Behandlung mit Bisulfit, d. h. durch Reduktion, jene Neigung verliert.

{Schluß folgt.}

## Patentbericht.

### Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Liegender Koksofen mit Fundamentkanälen. (No. 141 820. Vom 29. Juli 1902 ab. Alfred Kunow in Berlin.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Nutzbarmachung der Fundamentkanäle zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Zu dem Zwecke werden in die Fundamentkanäle Heizvorrichtungen eingebaut, welche ihre Wärme auf beliebige Weise erhalten. *a* sind die unterhalb der Kammern *b* und der Sohlenkanäle *c* liegenden Fundamentkanäle, *d* sind die seitlichen Kanäle (sogen. Meistergänge). In die Fundamentkanäle *a* sind Heizvorrichtungen *e* eingebaut, welche gemäß Fig. 1 und 2 direkt beheizt werden. Zu dem Zwecke wird die Hauptgasleitung bei *f* abgezweigt. Die Abzweigung *f* führt einerseits zu dem Brenner *g*, andererseits zu den ein-

<sup>69)</sup> v. Schröder (vergl. d. Z. 1895, S. 246) kam durch seine Lederanalysen allerdings zu dem Resultat, daß Ober- und Unterleder durchschnittlich denselben Gerbstoffgehalt aufweisen.

<sup>70)</sup> Der Gerber 1890, No. 390.

zernen Heizleitungen *i*, welche in die Wandkanäle *k* münden. Das durch *g* und *i* zugeführte Gas wird durch die im Fundamentkanal *a* vorgewärmte Luft verbrannt. Gemäß Fig. 3 und 4 erhält die Heizvorrichtung *e* ihre Wärme aus den Sohlenkanälen *c* vermittelst der Abzweigungen *l*, während die Heizöffnungen *i* nur von der Hauptleitung *f* gespeist werden.

**Patentansprüche:** 1. Liegender Koksofen mit Fundamentkanälen, dadurch gekennzeichnet, daß in die Fundamentkanäle (*a*) Heizvorrichtungen (*e*) eingebaut sind, welche die Verbrennungsluft vorwärmen. 2. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) aus der Gasleitung (*f*) mit Heizgas gespeist werden. 3. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) durch die Abgase der Sohlenkanäle (*c*) geheizt werden. 4. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) durch Abzweigungen (*l*) mit den Sohlenkanälen (*c*) in Verbindung stehen.

<sup>71)</sup> Collegium 1902, S. 57.

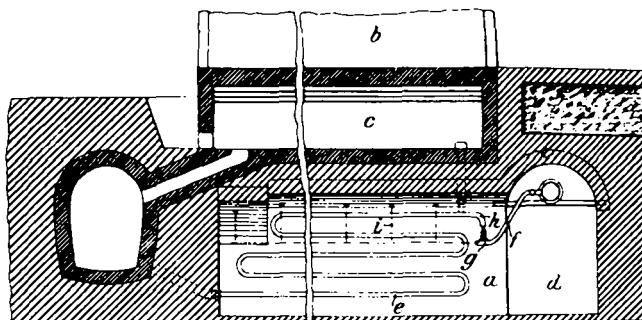


Fig. 1.

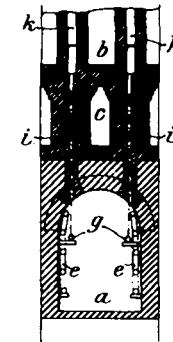


Fig. 2.

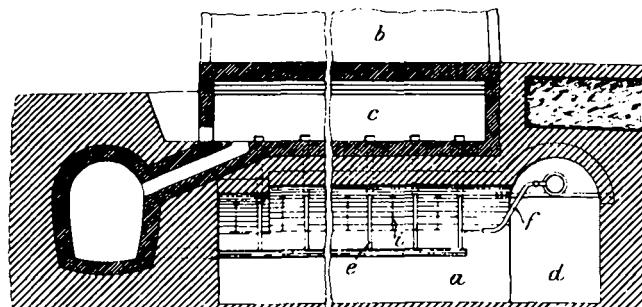


Fig. 3.

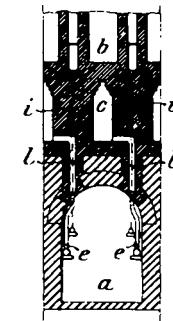


Fig. 4.

Ofen zum Verkohlen von Torf, Braunkohlen, bituminösem Schiefer u. dgl. mit Beheizung von außen sowie durch einen mittleren Heizkörper. (No. 141592. Vom 14. Mai 1902 ab. Hannoversche Maschinenbau-Aktiengesellschaft vorm. Georg Egestorff in Linden-Hannover.) **a** (Fig. 5 u. 6) ist die äußere, in bekannter Weise auf der Außenseite erwärmte Ofenwand. **e** ist der in-

Heizkörper **e** kann durch die beim Schmelzprozeß entstehenden brennbaren Gase, oder durch andere Verbrennungsgase oder durch beide zugleich beheizt werden, indem diese Heizgase bei **i** (Fig. 6) eingeführt, erforderlichenfalls mit der durch den Kanal **k** strömenden Verbrennungsluft gemischt und schließlich nach Durchströmung des Heizkörpers **e** bei **l** in den Schornstein **d** abgeleitet werden. Die Gasableitungshohlräume **f** werden

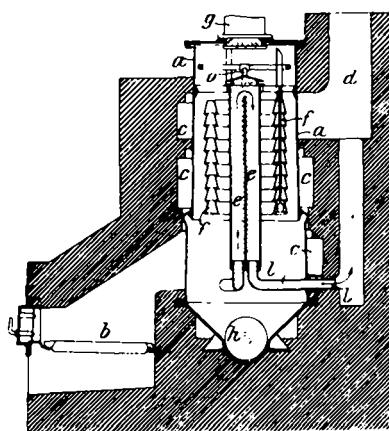


Fig. 5.

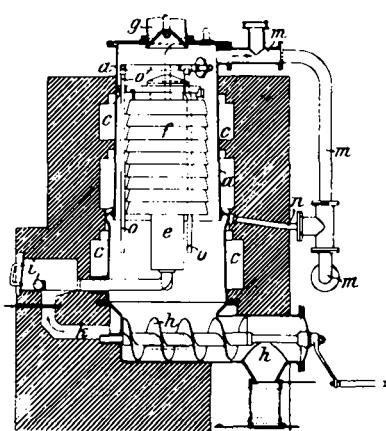


Fig. 6.

mittens des zur Aufnahme des Schmelzgutes dienten Schachtes angeordnete Heizkörper bekannter Art, der auch in mehrfacher Anordnung vorhanden sein kann. **f** sind zwischen dem mittleren Heizkörper und der außenbeizten Schachtwand **a** angeordnete Gas- und Dampfableitungsringe. Bei **g** findet die Beschickung des Ofens, bei **h** die Entleerung in bekannter Weise statt. Der mittlere

von aus Jalousieartig sich überdeckenden Doppelringen gebildet, von denen der oberste Ring abgedeckt ist, sodaß ein Eindringen des Schmelzgutes in die Hohlräume unmöglich ist. Die Ableitung der Gase und Dämpfe (Wasser-, Ammoniak-, Essigsäure-, Teerdämpfe u. s. w.) erfolgt im oberen Teil des Ofens durch die Leitung **m**; ein Teil der Gase wird durch das Rohr **n** (Fig. 6) abgeführt.

Die Gase werden in bekannter Weise weiter behandelt und verwertet. Durch die Röhren *o* kann man überheizten Dampf in das Ofeninnere einführen. Wie ersichtlich, nehmen die Ringe *f* nur einen verhältnismäßig geringen Raum in Anspruch. Sie wirken doppelseitig, indem sie die Gasableitung aus zwei oder mehr vollkommen getrennten und beheizten Schwellgutschichten vermitteln. Die Ausnutzung der Beheizung ist daher gegenüber bekannten Ofeneinrichtungen eine wesentlich bessere und gleichmäßige. Man kann ein verhältnismäßig größeres Materialquantum in rationeller Weise in dem neuen Ofen behandeln.

**Patentanspruch:** Ofen zum Verkohlen von Torf, Braunkohlen, bituminösem Schiefer und dgl. mit Beheizung von außen, sowie durch einen mittleren Heizkörper, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ableitung der Gase und Dämpfe im Verkohlungsraum sich jalouseartig überdeckende, doppelseitig wirkende Ringe angeordnet sind, durch welche das Schwellgut in zwei oder mehr getrennte senkrechte Schichten zerlegt wird.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Vorrichtung zur Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniumsulfat.** (No. 140 350. Vom 13. März 1901 ab. Heinrich Koppers in Carnap b. Essen a. Rubr.)

**Patentanspruch:** Einrichtung (Fig. 7) zur Gaswasserverarbeitung auf Ammoniumsulfat, bei welcher zwischen dem eigentlichen Destillierapparate (*d*)

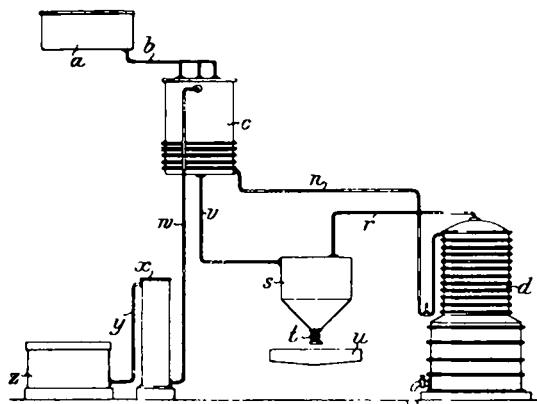


Fig. 7.

und einem höher als dieser gelegenen Kolonnenapparate (*c*) ein Schwefelsäuresättigungskasten (*x*) angeordnet ist, welchem die abziehenden Gase des Destillierapparates zugeführt werden und dessen Abdämpfe in den unteren Teil des Kolonnenapparates überreten, gekennzeichnet durch eine derartige Verbindung des Sättigungskastens (*s*) mit dem Kolonnenapparate (*c*), daß in diesem die Abdämpfe des Sättigungskastens mit dem Gaswasser in unmittelbare Berührung kommen und dabei bis auf die nach oben entweichenden organischen Bestandteile, Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffmengen, niedergeschlagen werden, zum Zweck, neben der Vorwärmung des Gaswassers eine reine Scheidung der Produkte bei der Sulfatherstellung zu erzielen.

### Klasse 23: Fett- und Ölindustrie.

**Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen wie Schlempe u. dgl.** (No. 141 703. Vom 10. Juni 1902 ab. Charles Sudre in Paris.)

Das vorliegende Verfahren gründet sich auf folgende Erkenntnisse und Mittel: Wenn man in einem luftleeren Raum bei einer Temperatur, die  $300^{\circ}$  nicht übersteigt, Destillationsschlempe (z. B. Melassenschlempe) destilliert, so ist der Rückstand nach dem Übergehen des Glycerins und des Wassers bei der Temperatur von  $300^{\circ}$  flüssig und fließt von selbst ab. Die Zeitdauer, die das Glycerin und das Wasser zum Entweichen brauchen, richtet sich nach der Dicke der Schicht.

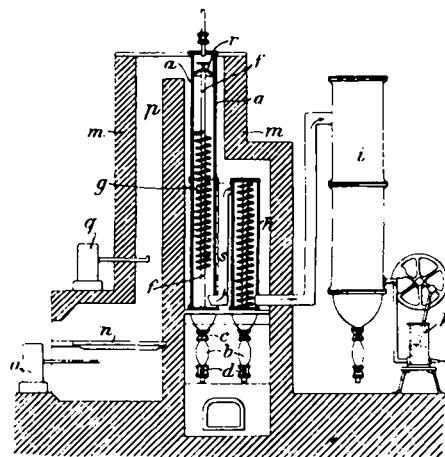


Fig. 8.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen, wie Schlempe und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man die vorher angesäuerte Schlempe an den auf höchstens  $300^{\circ}\text{C}$ . erhitzen Wänden eines luftverdünnten Raumes herabrieseln läßt, wobei der sich aus der Schlempe entwickelnde Dampf eine kreisende Bewegung erhält und gleichzeitig überheizt wird, zum Zweck, die mitgerissenen festen Teile abzuscheiden und das Entweichen des übrigen Glycerins aus den wasserfreien Massen zu befördern. 2. Eine Vorrichtung (Fig. 8) zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine senkrechte, innen mit einer festen Spirale *f* versehene und von außen durch hinabziehende Feuergase beheizte Destillationssäule, an deren unterem Teil sich mittels eines Rohres *s* eine zweite kleinere, ebenfalls mit einer festen Spirale versehene Reinigungssäule *h* anschließt, von wo aus die gereinigten Destillationsgase mittels einer Luftpumpe nach einem Kondensator abgesaugt werden, während die Rückstände in die unter der Destillationssäule *a* und der Reinigungssäule *h* angeordneten Flaschen *b* abfließen.

**Klasse 39: Horn, Elfenbein, Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen. Herstellung celluloidartiger Massen. (No. 142832; Zusatz zum Patente 128120 vom 21. März 1901<sup>1</sup>). Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)**

In der Beschreibung des Patentes 128120 ist erwähnt, daß die unter Verwendung von Phosphorsäureestern des Phenols, der Kresole und der Naphtole hergestellten celluloidartigen Massen nur schwer verbrennen. Weitere Versuche haben ergeben, daß die Verbrennbarkeit noch weiter herabgesetzt werden kann, wenn in die Phenole gewisse indifferente Substituenten, z. B. Chlor, Brom u. s. w., eingeführt werden.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 128120 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß als Kampferersatzmittel bei der Celluloidfabrikation an Stelle des Triphenyl-, Trikresyl- und Trinaphthylphosphats deren Halogensubstitutionsprodukte verwendet werden.

**Herstellung celluloidartiger Massen. (No. 142971; Zusatz zum Patente 128120<sup>2</sup>) vom 21. März 1901. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)**

Von den Kampferersatzmitteln, die in der letzten Zeit aufgefunden wurden, sind es in erster Linie die Ester der Phosphorsäure, welche die Verbrennbarkeit der mit ihnen hergestellten celluloidartigen Massen in ganz merklicher Weise herabsetzen. Es ist nun gelungen, durch Einführung solcher Phosphorsäurederivate, die größere Mengen Phosphorsäure enthalten, in die celluloidartigen Massen deren Verbrennung noch weiter herabzusetzen. Diese Verbindungen sind die gemischten Ester der Phosphorsäure, die sich durch Eintritt von Alkohol einerseits und Phenolen, Kresolen oder Naphtolen andererseits bilden. Die gemischten Phenolalkoholester der Phosphorsäure stellen ölige bez. schmalzartige Produkte dar, die sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzen, im Vakuum dagegen ohne Zersetzung zur Destillation gebracht werden können. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton u. dgl. und sind unlöslich in Wasser. Die neuen Ester zeichnen sich gegenüber den Phenol-, Kresol- und Naphtolphosphaten noch dadurch vortheilhaft aus, daß sie die Nitrocellulose noch erheblich leichter zu lösen vermögen.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 128120 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Celluloidfabrikation bisher verwendeten Kampfer ganz oder teilweise durch solche Ester der Phosphorsäure ersetzt, welche neben den im Haupt-Patent genannten Phenolresten Alkoholreste enthalten.

**Klasse 40: Hüttenwesen, Legierungen (außer Eisenhüttenwesen).**

**Gewinnung von Zink in einem Schachtofen. (No. 140554. Vom 26. März 1902 ab. Paul Schmieder in Lipine, O.-S.)**

<sup>1</sup>) Zeitschr. angew. Chemie 1902, 113.

<sup>2</sup>) Zeitschr. angew. Chemie 1902, 113.

Gemäß vorliegender Erfindung wird zur Zinkgewinnung ein Schachtofen angewendet, welcher in seinem oberen Teil von außen beheizt wird und in verschiedenen Höhen mit Vorlagen nach Art der Muffelöfen ausgerüstet ist, während der untere Teil als freistehender Schacht ausgebildet ist, in dem die in den Schlacken zurückbleibenden Zinkreste unter Einblasen von Wind gewonnen werden. Die in diesem Schmelzraum entwickelten Dämpfe (Zinkoxyd) und Gase werden fast unmittelbar über den Winddüsen durch Abzugskanäle abgeleitet. Der freistehende Schacht ist so hoch bemessen, daß die aus dem oberen Schachtteil niedergehenden zähen Schlacken eine genügend hohe Schicht bilden, welche den Durchtritt der Gase und des Windes aus dem Schmelzraum in den oberen Schachtteil verhindert. Der Ofenschacht *d* (Fig. 9) besteht aus einem oberen, von Feuerzügen *s* umgebenen und einem unteren freistehenden Schachtteil. An dem

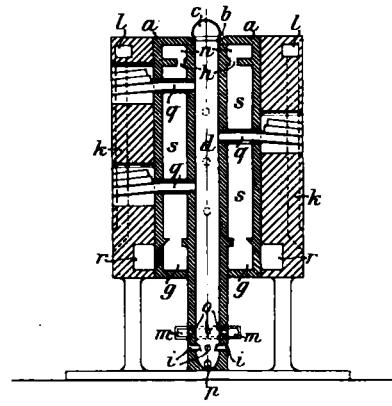


Fig. 9.

oberen Schachtteil des durch eine Glocke *c* oder dgl. abgeschlossenen Schachtes sind in verschiedenen Höhen Vorlagen *q* angeordnet. Die aus den Vorlagen entweichenden Gase und Dämpfe werden durch in dem Außenmauerwerk des Ofens angeordnete senkrechte Kanäle *k* und Sammelkanäle *l* abgeleitet. Die Beheizung des oberen Schachtteiles geschieht zweckmäßig durch Generatorgas, welches durch einen Ringkanal *g* zugeführt und mittels durch einen zweiten Ringkanal *r* zugeleiteter Luft verbrannt wird. Die Verbrennungsgase bestreichen, in die Höhe streichend, in den Feuerzügen *s* den oberen Teil des Schachtes von außen und ziehen am oberen Ende durch Öffnungen *h* und einen Sammelkanal *n* zur Esse bez. zu den Regeneratoren oder Rekuperatoren. Der unterefreistehende Schachtteil ist zunächst an der tiefsten Stelle mit einem Schlackenloch *p* versehen; über diesem sind wassergekühlte Formen *i* zum Einblasen von Luft angeordnet, und wieder in einer gewissen, jedoch geringen Entfernung oberhalb der Formen Austrittsöffnungen *o*, durch welche die durch das Einblasen von Luft erzeugten Gase nach einem Sammelkanal *m* gelangen können, von wo aus sie zunächst in Niederschlagskammern zur Abscheidung des Zinkes bez. des Zinkoxydes geleitet werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Zink in einem Schachtofen, dadurch gekennzeichnet, daß die Entzinkung des mit dem Reduktionsmittel gemischten Zinkerzes bez. zinkhaltigen

Materials vorwiegend in dem oberen, von außen beheizten und in verschiedenen Höhen mit Vorlagen (q) für das entweichende Zink ausgerüsteten Schachteil erfolgt, während in dem unteren freistehenden Schachteil den niedergehenden Beschickungsrückständen Wind zugeführt wird, und die dadurch entstehenden, den Zinkrest enthaltenden Gase durch oberhalb der Winddüsen (i) angeordnete Öffnungen (o) abgeleitet werden.

#### Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden.

(No. 142933. Vom 21. September 1899 ab.  
August Gasch in München-Ost.)

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeübt: Die in Frage kommenden Schwefelkiesabbrände werden zunächst auf 1 bis 2 mm Korngröße zerkleinert. Darauf mischt man das Material mit der theoretischen, dem Zinkgehalt entsprechenden

Menge Schwefelsäure von 60° B. aufs innigste und läßt das Ganze 1 bis 2 Tage auf Haufen liegen. Das Produkt wird hierauf noch einer 5 bis 6-stündigen Röstung bei schwacher Rotglut unterworfen und schließlich systematisch ausgelaugt. Die technische Verwertung des Verfahrens wird durch folgende Punkte begründet: 1. werden die zinkhaltigen Schwefelkiesabbrände bis unter 1 Prozent entzinkt und unter  $\frac{1}{2}$  Proz. entschwefelt, so daß sie dann als Eisenerz verkäuflich sind; 2. wird die Leistung der Röstöfen nach dem vorliegenden Verfahren verdoppelt, es tritt daher bedeutende Ersparnis an Kohlen und Arbeitslohn ein.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Entzinken von zinkhaltigen Kiesabbränden, dadurch gekennzeichnet, daß die Abbrände vor dem nochmaligen Rösten mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Die Tätigkeit des österreichischen Patentamtes in den Jahren 1901 und 1902.

Die Zahl der Patentanmeldungen betrug 6673 bez. 6780, die der Privilegienumwandlungen je

55, somit zusammen 6728 und 6835; 3404 bez. 4130 Patente wurden erteilt. Am Schluß des Jahres 1902 waren 7859 Patente in Kraft geblieben und 3021 Patente erloschen. Die hier interessierenden Klassen figurieren darin mit folgenden Zahlen:

Klasse	Gegenstand der Klasse	Patentanmeldungen		Patenterteilungen		Am Schluß d. J. 1902 in Kraft geblieben
		1901	1902	1901	1902	
1	Aufbereitung von Erzen, Mineralien, Brennstoffen . . . . .	18	11	14	16	87
5	Bergbau . . . . .	53	55	39	59	118
6	Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe .	99	79	51	43	129
8	Bleichen, Färben, Zeugdruck, Appretur	153	167	64	106	207
10	Brennstoffe . . . . .	46	53	22	28	75
12	Chemische Verfahren und Apparate . .	115	85	74	76	200
16	Düngerbereitung . . . . .	6	11	8	5	22
18	Eisenerzeugung . . . . .	93	28	16	22	45
22	Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Leim	77	61	40	45	95
23	Fettindustrie, Kerzen, Seifen, Mineralöle	39	36	12	18	37
26	Gasbereitung und -Beleuchtung . . . .	211	154	116	146	245
28	Gerberei, Lederbearbeitung . . . . .	19	17	14	18	39
29	Gespinstfasern . . . . .	10	11	13	14	26
40	Hüttenwesen . . . . .	46	38	25	29	64
48	Metallbearbeitung, chemische . . . . .	31	27	13	25	50
57	Photographie . . . . .	69	73	36	39	63
62	Alkali und Erdalkali, Salzindustrie, Salinenwesen . . . . .	5	3	3	3	7
75	Soda- und die übrige chemische Großindustrie . . . . .	37	35	23	32	76
78	Sprengstoffe . . . . .	42	42	8	23	34
89	Zucker- und Stärkegewinnung . . . . .	64	57	42	40	92

Von den am Schluß des Jahres 1902 in Kraft stehenden Patenten waren 7101 Haupt-, 344 Zusatz- und 414 noch nicht erloschene Umwandlungen.

Auf 100 Bekanntmachungen kamen 3,6 Einsprüche, von welchen 67,1 Proz. keinen Erfolg, die übrigen vollen oder teilweisen Erfolg hatten; von den bisher endgültig erledigten Beschwerden waren 39,7 Proz. erfolgreich.

Unter den 1901 bez. 1902 erteilten Patenten entfielen auf: Österreich-Ungarn 1028 und 1346, Deutschland 1304 und 1508, Frankreich 192 und

223, Großbritannien und Irland 179 und 232, Vereinigte Staaten von Nordamerika 370 und 445. Die übrigen Länder waren mit weniger als 100 Patenten beteiligt. Bei den an Ausländer erteilten Patenten dominiert somit Deutschland mit 57,3 Proz. N.

### Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau.

**Augsburg.** In der in Augsburg abgehaltenen zweiten Sitzung der Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure wurde u. a. be-