

Sinnfällig zeigt es sich auf dem Gebiete der chemischen Industrie, wie die Erteilung von Patenten die Tätigkeit der Forscher und Praktiker befruchtet. Fast in allen Sonderzweigen dieser Industrie hat jede bedeutende Erfindung, sobald sie in Gestalt eines Patentess zur Kenntnis der Fachgenossen gelangte, eingehende Ausarbeitung gefunden, die eine Reihe weiterer Patente hervorbrachte.

Die Verwertung des Luftstickstoffs zur Herstellung von in der Industrie und Landwirtschaft außerordentlich wichtigen Erzeugnissen führte zu höchst bedeutsamen Erfindungen. In erster Linie handelt es sich dabei um die Erzeugung von Ammoniak, von Salpetersäure und ihren Salzen. Eines der ersten dieser Verfahren beruht auf der Verbrennung des Luftstickstoffs im elektrischen Flammenbogen (Patent 170 585) und der Aufarbeitung der erhaltenen Stickoxyde auf Nitrate und Nitrite. Aus verschiedenen Gründen, zumal mangels ausreichender Wasserkräfte zur billigen Erzeugung der Elektrizität, gelangte man auf dem Umwege über das Ammoniak zur Ausnützung des Luftstickstoffes für die Salpetersäuregewinnung. Das nach verschiedenen Verfahren gewonnene Ammoniak wird durch katalytische Oxydation in Stickoxyde übergeführt, die man durch Wasser oder Basen zur Erzeugung von Salpetersäure oder Nitraten absorbieren läßt. Dieses Verfahren ist für Deutschland, ganz abgesehen davon, daß es die (chemische) Grundlage unserer Munitionserzeugung im Kriege bildete, von allergrößtem Nutzen geworden, da es unsere Industrie und Landwirtschaft von dem Bezuge des Chilesalpeters aus Südamerika freigemacht und darüber hinaus sogar ein Ausfuhrgut geschaffen hat. Die Ausbildung dieses Verfahrens hat zu einer ganzen Reihe von Patenten geführt. Wertvoll ist ferner die billige Herstellung des als Düngemittel heute geschätzten Harnstoffes aus dem synthetisch gewonnenen Ammoniak (Patent 350 051).

Neue Mittel zur Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen oder zur Gewinnung von Gasgemischbestandteilen und zur Durchführung katalytischer Verfahren sind die aktiven Bleicherden und das Kieselsäuregel. Es hat sich herausgestellt, daß in Deutschland, hauptsächlich in Bayern, vorkommende tonige Erden nach Behandlung mit Säuren Bleichwirkungen auf Öle und Fette auszuüben vermögen, die denen der englischen und amerikanischen sog. Fullererden gleichkommen. Dem ersten auf die Erhöhung der Bleichkraft solcher Erden hinarbeitenden Patent 304 076

folgte eine Anzahl weiterer Patente. Auch diese Erfindungen besitzen für uns hohen Wert, da sie die Einfuhr ausländischer Bleicherden wesentlich einzuschränken erlaubten und sogar eine Ausfuhr an diesen Erzeugnissen ermöglichten. Ähnlich liegt es bezüglich des bereits in großem Maßstabe als Gasabsorptionsmittel benutzten Kieselsäuregels (Patent 279 075). Ferner ist der Erzeugung der aktiven Kohle zu gedenken, die in der Zuckerindustrie und verschiedenen anderen Gebieten (Gasreinigung, Schwefelgewinnung) eine wichtige Rolle spielt. Die Herstellung dieser aktiven Kohle betrifft bereits eine stattliche Anzahl von Patenten.

Auf dem Gebiete der Gewinnung von Roh- und Zwischenprodukten der organisch-chemischen Industrie wurde eine lebhaftere Tätigkeit entwickelt. Es machte sich auch hier das Bestreben geltend, Rohprodukte, namentlich solche, die ausschließlich oder doch wenigstens vorwiegend aus dem Auslande zu beschaffen waren, z. B. Mineralöle, aus einfachen, im Inlande reichlich vorhandenen Naturprodukten auf chemischem Wege herzustellen. Von der Kohle ausgehend, werden nach den Patenten 293 787 und 301 231 entweder über Kohlenoxyd oder Kohlenensäure oder unmittelbar aus der Kohle durch Hydrieren mineralölarartige Produkte für sich oder gleichzeitig auch sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole und Aldehyde, gewonnen. Diese Verfahren haben den Anstoß zur eifrigeren Weiterbearbeitung dieses Problems gegeben und eine größere Anzahl einschlägiger Patente gezeitigt. Das gleiche gilt von der Hydrierung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls unter Kracken, behufs Gewinnung niedrigsiedender Motorbetriebsstoffe, sowie der Hydrierung des Naphthalins. Das Produkt diente während des Krieges als Motortreibmittel (Patent 324 861). Das Bestreben, Deutschland unabhängig vom Auslande zu machen, liegt auch dem Verfahren nach Patent 250 356 zugrunde. Hierbei wird das aus Calciumcarbid erhältliche Acetylen in Acetaldehyd übergeführt und dieser auf Essigsäure weiter verarbeitet. Es bedarf danach nicht mehr der Einfuhr des bisher für die Essigsäurefabrikation unentbehrlichen, aus Amerika bezogenen Graukalks, eines Produktes der Holzdestillation und -verschwelung.

Sehr wichtig für die Herstellung von plastischen Massen, Lacken, Filmen und Kunstseide sind gewisse Abkömmlinge der Cellulose, besonders ihre Ester organischer Säuren. Die neuen, durch zahlreiche Patente geschützten Verfahren zur Herstellung von Kunstseide erstreben besonders eine Vervollkommnung der Viskose- und Kupferoxydammoniakseideherstellung; auch gewann die Acetatseide immer mehr an Bedeutung. Bei der Viskoseseideherstellung erlangte mit dem Patent 187 947 und weiteren, auf diesem fußenden Patenten die Verwendung besonderer Fällbäder die verschiedenste weitere Ausbildung. Der Aufschwung der Kunst-

Seidenindustrie ist wirtschaftlich sehr zu begrüßen, insofern Deutschland die Gespinnstfasern, zumal Wolle, Baumwolle und Seide zumeist, wenn nicht ausschließlich, aus dem Auslande beziehen muß, während die Cellulose für die Kunstseide im Inlande erzeugt werden kann. Bei den z. B. für Films geeigneten Celluloseestern ist neuerdings das Bestreben hervorgetreten, acetonlösliche Produkte dieser Art herzustellen. Hierauf bezieht sich zunächst das Verfahren nach Patent 252 706, das den Ausgangspunkt für eine größere Anzahl weiterer Patente bildete. Von technischer Bedeutung wegen ihrer hohen Beständigkeit gegen chemische Einflüsse, u. a. gegen verseifend wirkende Mittel, sind die Cellulosealkyläther, deren erste Herstellung nach Patent 322 586 ebenfalls in einer Reihe von Patenten weiter ausgebildet wurde.

In den letzten 25 Jahren hat die synthetische Herstellung von Arzneimitteln einen ungeahnten Aufschwung genommen. Hier seien die als Schlafmittel wertvollen Dialkylbarbitursäuren, wie das Veronal (Patent 144 432) erwähnt, ferner die als Sichtsgegenmittel wirkenden 2-Arylchinolin-4-carbonsäuren, wie das Atophan und seine Abkömmlinge (Patent 2444 97). Vor einigen Jahren ist die Totalsynthese des Cocains geglückt (Patent 302 401). Von den neueren anästhesierend wirkenden Mitteln haben sich besonders die Alkaminester der p-Aminobenzoesäure und ihrer Isomeren, wie das Novocain (Patent 170 587), bewährt. Ferner ist die synthetische Herstellung des Nebennierenproduktes Adrenalin (1,0-Dioryphenyläthanolamins) gelungen, einer bei intravenöser Injektion den Blutdruck steigernden Substanz (Patent 152 814). Auf dem Gebiet der Antiseptica ist u. a. die Herstellung verschiedener Acridinderivate, wie des Trypaflavins, des „Rivanols“ (Patent 360 421 u. ff.) anzuführen. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Atopyls als Mononatriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure (Patent 205 449) und die physiologische Prüfung dieses organischen Arsenderivates, sowie zahlreicher seiner Derivate durch Ehrlich und seine Schüler gab den Anlaß zur Herstellung des Salvarsans (3,3'-Diamino-4,4'-dioryarsenobenzoldichlorhydrat) und des Neosalvarsans (Natriumsalz der N-Monoformaldehydsulfonylsäure des Diaminodioryarsenobenzols) (Patent 224 953), die als hochwirksame Antiluetica wertvoll sind. Zahlreiche Patente betreffen die Herstellung anderer metallorganischer Verbindungen, z. B. des Wismuts, Antimons, Kupfers, Goldes und Quecksilbers, die als Antiluetica oder Antiseptica, neuerdings aber auch als Saatgutbeizen Verwendung finden (Patent 234 851). Als Mittel gegen die Schlafkrankheit hat sich der Naphthalin-Harnstoff, das Germanin, bewährt (Patent 278 122).

Das in den Jahren 1890/1891 erfundene Tuberkulin (Koch) hat eine große Anzahl patentierter Verfahren ausgelöst, die sich auf die Gewinnung

von Impfstoffen durch Extraktion u. dgl. der betreffenden Bakterien beziehen. Auch die Heilserum- und Antitoxingewinnung bildet entsprechend ihrem Werte für die Heilung von Infektionskrankheiten den Gegenstand zahlreicher Patente.

Von Jahr zu Jahr gewinnt die synthetische Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd oder anderen Aldehyden an Bedeutung (Patent 172 877). Sie dienen als Ersatz für natürliche Harze, die sie in manchen Beziehungen sogar übertreffen. Die für derartige Verfahren erteilten Patente sind ungemein zahlreich. Trotz des scharfen Wettbewerbs ausländischer Erfinder ist hierbei erfreulicherweise die deutsche Industrie führend geblieben. Auch Harnstoff wurde erfolgreich mit Formaldehyd auf Kunstharze verarbeitet (Patent 392 183). Durch die Erzeugung von künstlichem (synthetischem) Kautschuk suchte man sich gleichfalls vom Auslande unabhängig zu machen. Eine große Reihe von Patenten wurde auf die Gewinnung synthetischen Kautschuks aus Erythren (1,3-Butadien) oder dessen Homologen durch Polymerisation erteilt. Der aus β -8-Dimethylbutadien erhältliche sog. Methylkautschuk wurde zur Zeit der Kautschukknappheit während des Krieges in größtem Maßstab hergestellt und auf Hart- und Weichkautschuk verarbeitet. Einen wichtigen technischen und wirtschaftlichen Fortschritt der Kautschukindustrie bedeutete ferner die Einführung der Vulkanisationsbeschleuniger (Patent 265 221). Kurz vor Ausbruch des Weltkrieges wurde das erste Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von gerbend wirkenden Kondensationsprodukten aus Phenolsulfosäuren und Formaldehyd erteilt (Patent 265 558). Diese synthetischen Gerbstoffe wurden mangels ausländischer Rohstoffe für Deutschland während des Krieges von hoher Bedeutung, neuerdings finden sie in der Hauptsache als Hilfsgerbstoffe Verwendung (Patent 284 119). In den letzten Jahren sind durch Oxydation von Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holz, Rindenmehl usw. mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen synthetische Gerbstoffe gewonnen worden, die ein dem lohlgaren sehr ähnliches, reißfestes Leder liefern (Patent 388 629).

Auf dem Gebiet der Farbstoffherzeugung befaßt sich die erfinderische Tätigkeit noch sehr lebhaft mit den Azofarbstoffen. Beachtenswert ist die Auffindung von Entwicklungsfarbstoffen, die beim Entwickeln auf der Faser ihren Farbton nicht wesentlich ändern (Patent 151 017). Eine ganze Reihe von Patenten bezieht sich auf die Erzeugung echter beizenfärbender Triarylmethanfarbstoffe (Patent 189 938). Die Erfindung des Küpenfarbstoffes Indanthrenblau (Patent 129 845), dessen Färbungen sich durch außerordentliche Echtheit auszeichnen, führte gleichfalls zu einer stattlichen Zahl von Patenten. Hingewiesen sei hier auch auf das Benzanthron und seine Abkömmlinge als Ausgangsstoffe für außerordentlich echte

Küpenfarbstoffe. Die Ausbildung dieses Verfahrens führte zu einer überaus großen Zahl von Patenten. Hinsichtlich der Schwefelfarbstoffe erfuhr die erfinderische Tätigkeit reiche Anregung durch die Herstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes aus dem 2·4-Dinitrophenol (Patent 127 835) sowie gelber Schwefelfarbstoffe aus dem m-Toluyldiamin und Schwefel nach dem Backverfahren (Patent 139 430). Ferner gelangte man, von den Carbazolindophenolen ausgehend, durch langes Erhitzen mit Alkalipoly-sulfiden in alkoholischer Lösung zu Küpenfarbstoffen (Patent 218 371), die sich durch ihren indigoähnlichen Farbton und durch große, die des Indigo übertreffende Echtheit auszeichnen (Hydronblau). Wenige Jahre, nachdem die künstliche Herstellung des Indigos geglückt war, wurde ein zweites dahinführendes Verfahren gefunden, das auf der Kondensation des Phenylglycins mit Hilfe von Natriumamid beruht (Patent 137 955). Durch Einführung von Halogen in das Indigomolekül wurden die Echtheitseigenschaften verbessert (Patent 128 575). Die Auffindung des schwefelhaltigen Analogons des Indigos, des Thioindigos (Patent 188 702), wurde der Ausgangspunkt zahlreicher durch Patente geschützter Erfindungen.

In der Fettindustrie (Seifen, Kerzen, Margarine) gelang die Fetthärtung, d. h. die Überführung flüssiger in feste Fette. Man übertrug die Methode von Sabatier-Senderens, mehrfache Bindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und anderer organischer Verbindungen durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von als Kontaktsubstanzen wirkenden, fein verteilten Metallen aufzuheben, auf flüssige ungesättigte Fettsäuren und deren Glyceride. Die Erkenntnis der Tragweite dieser Erfindung für die Fettwirtschaft, die schon lange unter einem fühlbaren Mangel an festen Fetten litt, zog eine größere Anzahl weiterer, durch Patente geschützter wichtiger Erfindungen nach sich. Eine andere wesentliche Bereicherung erfuhr die Fettindustrie durch die Auffindung neuer Mittel zur Zerlegung der Fette in Glycerin und Fettsäuren: Fettspalter (Patent 114 491). Einen nicht zu unterschätzenden Einfluß haben diese Erfindungen auch auf die Emulsionstechnik gehabt, wie zahlreiche Patente aus neuester Zeit zeigen.

Bei der Konservierung und Sterilisierung von Nahrungsmitteln suchte man zum Bleichen und Sterilisieren von Getreide und Mehl dem Ozon ähnlich wirkende Mittel wie die Stickoxyde zur Anwendung zu bringen. Auch durch organische, aktiven Sauerstoff enthaltende Verbindungen hat man das Bleichen und Haltbarmachen von Getreide unter gleichzeitiger Erhöhung der Backfähigkeit erreicht. Beim Pasteurisieren und Sterilisieren von Milch gelang es, eine möglichst weitgehende Erhaltung der biologischen Eigenschaften zu erzielen, indem man die Milch in zerstäubtem Zustande auf etwa 70 bis 85° C erhitzt (Biorisatormilch-Patent 237 042). Ein gleiches Ziel wird durch die in den Molkereien jetzt

vielfach angewendete sog. Dauerpasteurisierung angestrebt, bei der die Milch in Wannen oder ähnlichen Behältern längere Zeit auf einer bestimmten Temperaturhöhe gehalten wird. Auf dem Gebiete der Trocknung von Milch haben besonderen Einfluß die Verfahren gewonnen, bei denen entweder die Milch, nachdem sie durch starkes Kochen mäßig eingedickt ist, einer Temperatur von über 100° in dünner, gleichförmiger Schicht ausgesetzt wird (Patent 150 473) oder ein heißer Luftstrom auf die durch Düsen oder eine Schleuderscheibe fein zerteilte (zerstäubte) Milch zur Einwirkung gelangt. Das zuletzt erwähnte, zur Trocknung der verschiedensten flüssigen oder halbflüssigen Stoffe verwendete Verfahren ist als Krause-Verfahren in der Technik bekannt (Patent 297 388); dabei können gleichzeitig auch chemische Reaktionen zur Durchführung gelangen.

Bezüglich der Genußmittel sei auf den k o f f e i n f r e i e n K a f f e e verwiesen, der für herzkrankte oder nervöse Menschen wichtig ist (Patent 124 875). Die weitere Ausbildung dieses Verfahrens hat zu einer großen Reihe von Patenten geführt.

In der Z u c k e r i n d u s t r i e wurde das Saftgewinnungsverfahren umgestaltet, insofern zahlreiche Fabriken von der bis dahin allgemein üblichen Diffusions- zu dem Steffenschen Brüh- und Preßverfahren in seiner reinen Form oder in Verbindung mit der Diffusion übergangen (Patent 149 593). Die Reinigung der Zuckersäfte, insbesondere das Klären zur Bereitung von Raffinade wurde durch den Gebrauch der aktiven Kohle an Stelle der Knochenkohle vervollkommenet, wodurch man auf billigere Weise bessere Säfte erhält (Patent 276 603).

Die Gewinnung von H e f e erfolgte etwa bis zum Jahre 1915 nur mit Hilfe solcher Maischen und Würzen, die lediglich aus organischen Stoffen hergestellt waren. Die Arbeitsweise erfuhr eine grundlegende Umgestaltung durch die Verfahren, bei denen ein großer Teil des organischen Stickstoffs durch anorganischen Stickstoff in Form von Ammonsalzen ersetzt wird (Patent 310 580).

Während man früher das G r ü n f u t t e r nur in Form von Heu oder als sog. Sauerfutter in Gruben konservierte, wobei der Futterwert außerordentlich verringert wurde, hat in neuerer Zeit die Saftfutterkonservierung mit Hilfe des elektrischen Stromes (Patent 357 409) und die Bereitung von Silofutter unter künstlicher oder spontaner Erwärmung mit oder ohne Luftabschluß große Bedeutung gewonnen. Die Ausbildung dieser Verfahren hat zu einer Reihe von Patenten geführt.

Dem Kampfe gegen die tierischen und pflanzlichen S c h ä d l i n g e, die ungeheuren Schaden in der Land- und Forstwirtschaft anzurichten vermögen, dienen mannigfaltige, von der chemischen Großindustrie erzeugte und durch Patente geschützte Mittel.

In der chemischen Wasserreinigung gewann das sogenannte Permutit-Verfahren Bedeutung, das auf Austausch zwischen den Basen der Alkalisalze der angewendeten Filtermassen (Permutite) und denen der im Wasser befindlichen Erdalkalisalze beruht (Patent 174 097).

Auf dem Gebiete der Holzimprägnierung ist schließlich noch der Sparimprägnierung (Patent 138 953) zu gedenken, die zur Erteilung weiterer in dieser Richtung liegender Patente Anlaß bot.



Die Erfindung der Sparimprägnierung ist auf den Namen des Erfinders zurückzuführen, der für die Imprägnierung der Holzstücke eine besondere Vorrichtung ausfindig machte. Die weitere Ausgestaltung dieser Vorrichtung hat zu einer großen Reihe von Patenten geführt.

In der Sparimprägnierung wird die Holzsubstanz durch einen umgeschlossenen, luftdichten Behälter geleitet, wobei die Holzstücke in einem Behälter mit Wasser und Sauerstoff in Kontakt kommen. In dem Behälter ist ein Zylinder angebracht, der die Holzstücke in sich aufnimmt und durch den die Flüssigkeit fließt. Die Holzstücke werden durch den Sauerstoff im Inneren des Behälters imprägniert, was zu einer dauerhaften Imprägnierung führt.

Die Imprägnierung des Holzes erfolgt durch die Wirkung des Sauerstoffs, der in dem Behälter durch die Holzstücke hindurchfließt. Die Holzstücke werden durch den Sauerstoff im Inneren des Behälters imprägniert, was zu einer dauerhaften Imprägnierung führt.

Die Erfindung der Sparimprägnierung ist auf den Namen des Erfinders zurückzuführen, der für die Imprägnierung der Holzstücke eine besondere Vorrichtung ausfindig machte. Die weitere Ausgestaltung dieser Vorrichtung hat zu einer großen Reihe von Patenten geführt.

In der Sparimprägnierung wird die Holzsubstanz durch einen umgeschlossenen, luftdichten Behälter geleitet, wobei die Holzstücke in einem Behälter mit Wasser und Sauerstoff in Kontakt kommen. In dem Behälter ist ein Zylinder angebracht, der die Holzstücke in sich aufnimmt und durch den die Flüssigkeit fließt. Die Holzstücke werden durch den Sauerstoff im Inneren des Behälters imprägniert, was zu einer dauerhaften Imprägnierung führt.

Die Imprägnierung des Holzes erfolgt durch die Wirkung des Sauerstoffs, der in dem Behälter durch die Holzstücke hindurchfließt. Die Holzstücke werden durch den Sauerstoff im Inneren des Behälters imprägniert, was zu einer dauerhaften Imprägnierung führt.