

TITLE PAGE

11951

Dec. 1939 - Nov. 1944 Verfahren zur Herstellung von
Kobalt- oder Eisenkarbonyl.
Preparation of cobalt or iron
carbonyl.

Frame Nos. 4687 - 4725

4687

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Abschrift Zl.

11 951

Berlin, 26. Juli 1944

Reichspatentamt

Aktenzeichen I.66 238 IVb/12n

An

IG Farbenindustrie AG

Ludwigshafen a. Rh.

B e s c h l u ß

Auf die Anmeldung der IG Farbenindustrie AG in Frankfurt a.M. wird in der Klasse 12n, Gruppe 1 ein vom 6. Januar 1940 an laufendes Patent unter der Bezeichnung :

Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens
aufgrund der im Bekanntmachungsbeschuß vom 29. Januar 1942 angeführten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer 7 5 3 6 1 8

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Drucklegung der Patentschrift wird entsprechend dem Antrag auf Aussetzung der Bekanntmachung nach Ablauf von drei Monaten erfolgen. Bis zu diesem Zeitpunkt wird auch die Bekanntmachung der Erteilung im Patentblatt ausgesetzt.

Prüfungsstelle für Klasse 12n
gez. Dr. Schreiner

Ø Hauptlabor.

Durchschlag

4688

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

D.a:

Büro Sparte I ✓

Z/Do. 19.2.43

Dr.Ht/E. 20.Febr.1943

J. 66 238 IVb/12 n - OZ. 11 951.

In Erledigung Ihres Schreibens vom 19. d. M. teilen wir Ihnen mit, dass obige Patentanmeldung in sämtlichen Ländern, in denen das Butindiol-Verfahren (OZ. 10 403, OZ. 10 305 usw.) angemeldet worden ist, eingereicht werden soll.

Da sich nach der jetzigen Auffassung des Reichspatentamts leider die Bekanntmachung der Anmeldung nicht mehr verzögern lässt, müssen wir der Bekanntmachung zustimmen, obwohl wir dies während der Kriegsdauer nicht für günstig halten,

gez. Hecht
" R(eppe)

Durchschlag

I. G. Ludwigshafen

4689

An Hauptlaboratorium,
Büro Sparte I.

Herrn Dr. Hecht

W-M

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hauptstempel

Unsere Zeichen

Ludwigshafen a. Rh.
Patentabt. Z/Do. 19. Februar 43

Betreff I 66 238 IVb/12 n - OZ. 11 951.

Die im Jahr 1942 beschlossene Bekanntmachung dieser Anmeldung haben wir bisher aussetzen lassen mit der Begründung, dass wir zur Zeit keine entsprechenden Auslandsanmeldungen einreichen wollen, dass uns aber die Bekanntmachung der deutschen Anmeldung die Möglichkeit nehmen würde, später im Ausland anzumelden. Neuerdings ist indessen lediglich aus diesem Grund eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung beim Patentamt nicht mehr zu erreichen. Wir bitten Sie daher, die Frage der Auslandspatentierung jetzt endgültig zu klären und sich zu der Frage zu Äussern, ob die deutsche Anmeldung bekanntgemacht werden kann.

19. Feb. 1943
P. 12243

Reichspatentamt

Berlin 23 61, am 22. Januar 1942
 Gekanntgemacht: 27. 1. 42

4690

Offenlegung: J. 66 23b 145/12 n

2a

Name des:

I. G. Farbenindustrie

Akt.-Ges.

Zusätzliche Angaben zum bei dem Erfinder
 und Erfindern betreffend.

Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a. Rh.

Kreisstadt Ludwigs 1454

Postfach 1234, W. 1. 1942

Postfach: 1234 bei der Postanstalt Ludwigs 1454

und Chemische, Berlin

Der Zeichen:

Dr. G. Schreiner

Beschluss

Die Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie Aktien-
 gesellschaft in Frankfurt a. Main ist bekanntzumachen,
 und zwar in der Klasse 12 n, Gruppe 1 mit der Bezeich-
 nung:

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts
 oder Eisens."

Am Montag ist der 5. Januar 1940.

Nach § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940
 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz
 auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Bekanntmachung erfolgt nach Ablauf der beantrag-
 ten, mit der Zustellung dieses Beschlusses beginnenden
 Aussetzungsfrist von 12 Monaten. Wegen Zahlung der
 Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfinderbenennung, eingegangen am 4. Dezember 1941,
 Protektoratserklärung, eingegangen am 3. August 1940,
 Beschreibung, zuletzt eingegangen am 4. Dezember 1941,
 Nachtrag zur Beschreibung, zuletzt eingegangen am 4. De-
 zember 1941,

1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 4. Dezember 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 n.

Dr. Schreiner

Dr. Schreiner

G. D. S.

Einfahren

Kst. Pat. 45.
 Z. 1942.50000

Dr. G. Schreiner

27. Feb. 1942

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
 Patentabteilung

Ø Hauptlaboratorium

O.Z. 11 951

An das

Reichspatentamt

Berlin.

Exakte

Schlink

mk

ys
h

Patentabt. Z/Do. 3. Dezember 1941

I.66 238 IVb/12 n

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens"

Beseheid vom 13. Oktober 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle für die auszuliegenden Unterlagen vorgeschlagenen Fassung erklären wir uns einverstanden. Die uns überlassenen Unterlagen werden anbei unverändert zurückgereicht.

Die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen werden in einer besonderen Eingabe gleichzeitig abgegeben.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlagen:

P.A. 9714/40

P.A. 19 161/41

1 Erfindererklärung.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

/ Hauptlaboratorium

O.Z. 11 951

An das

Reichspatentamt

Berlin.

Patentabt. Z/Do. 3. Dezember 1941

I. 66 238 IVb/12 z

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens"

Beschheid vom 13. Oktober 1941.

Mit der von der Prüfungsstelle für die auszulegenden Unterlagen vorgeschlagenen Fassung erklären wir uns einverstanden. Die uns überlassenen Unterlagen werden anbei unverändert zurückgereicht.

Die nach § 26, Absatz 6 des Patentgesetzes erforderlichen Erklärungen werden in einer besonderen Eingabe gleichzeitig abgegeben.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

gez. Helder mann ppa. Kleber

Anlagen:

P.A. 9714/40

P.A. 19/161/41

1 Erfindererklärung.

2.

Ammonsulfat lässt sich in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen kann innerhalb weiter Grenzen gewählt werden. Bei der Bemessung der Ammoniakmenge richtet man sich nach der aus den Salzen frei werdender Säuremenge, die diese durch das Ammoniak gebunden werden muss; die Ammoniakmenge kann darüber hinaus beliebig gesteigert werden.

Benutzt man Kobaltnitrat als Ausgangssalz, so erhält man Kobaltnitrosocarbonyl. Bei der Darstellung, wenn man gleichzeitig mit dem Kohlenoxyd noch Stickoxyd einwirken lässt. Im allgemeinen bildet sich bei der Umsetzung der Kobaltsalze zunächst Kobaltcarbonylwasserstoff, der leicht in das eigentliche Kobaltcarbonyl übergeht. Bei Eisensalzen dagegen bildet sich unmittelbar überwiegend das Carbonyl, während nur ein kleiner Teil der angewendeten Eisenmenge als Eisencarbonylwasserstoff auftritt.

Beispiel

Zu einer Lösung von 14 Teilen (Gewichtsteile) Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in 20 Teilen Wasser werden 35 Teile eines etwa 18,6%igen Ammoniakwassers gegeben. Man lässt dann auf die Flüssigkeit 16 Stunden lang bei 14°C Kohlenoxyd unter einem Druck von 110 Atmosphären einwirken. Nach dem Erkalten wird entspannt und der Inhalt des Druckgefäßes mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert. Das gebildete Kobaltcarbonyl wird abfiltriert, es kann z.B. durch Unkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden. Man erhält eine Ausbeute von 66%, bezogen auf das angewandte Kobalt. An das Druckgefäß ist eine

eine gekühlte Vorlage angeschlossen, in der sich während des Ansäuerns ~~unreinen~~ inerten Gas wie Stickstoff oder Kohlenoxyd Kobaltcarbonylwasserstoff in einer Menge von 9,5% des angewandten Kobalts kondensiert. Diese Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen auf 0° zu Kobalttetracarbonyl und Wasserstoff.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 18 Teilen Kobaltchlorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 5 Teilen Ammonchlorid in 30 Teilen Wasser wird mit 35 Teilen etwa 18,6%iger Ammoniakwassers versetzt. Die Flüssigkeit wird bei 120° mit Kohlenoxyd unter einem Druck von 95 Atmosphären behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Dies ist nach 18 Stunden der Fall. Nach dem Abkühlen wird entspannt und der Inhalt des Druckgefäßes mit konzentrierter Phosphorsäure angesäuert. Man erhält eine Gesamtausbeute an Kobaltcarbonylverbindungen von 66%, bezogen auf das eingesetzte Kobalt. Hiervon liegen 56,3% als Kobaltcarbonyl und 9,7% als Kobaltcarbonylwasserstoff vor. Ohne Zusatz von Ammonchlorid erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 45% Kobaltcarbonyl und 8,5% Kobaltcarbonylwasserstoff.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 20 Teilen Mohr'schen Salzes $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 5,3 Teilen Ammonchlorid und 20 Teilen Wasser wird mit 35 Teilen etwa 18,6%igen Ammoniakwassers versetzt. Man behandelt die Flüssigkeit 16 Stunden lang bei 80° mit Kohlenoxyd unter einem Druck von 115 Atmosphären. Nach dem Abkühlen wird entspannt und das gebildete Eisenpentacarbonyl abgetrennt.

Die

11 95

Die Ausbeute beträgt 70%, bezogen auf das eingesetzte Eisen.
 In einem Ansatz von 14 Teilen Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
 in 30 Teilen Wasser, mit 35 Teilen etwa 18,6%iger Ammoniakwassers
 versetzt, erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine Aus-
 beute von 46% Eisenpentacarbonyl, bezogen auf das eingesetzte
 Eisen. *N. A. 1910/11.*

«-» N. A. 1910/11. Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen
 des Kobalts oder Eisens, weitere Ausbildung des Verfahrens gemäss
 Patent ... (Anmeldung I 66040 IVb/12n), dadurch gekennzeichnet,
 dass man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammonia-
 kalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT &

O.E. 11 951

I. 66 233 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

M a c h t r a g .

Im Titel der Anmeldung sind die Worte "Zusatz zu Patent ... (I 66040 IVb/12 n.)" zu streichen.

Der 1. Satz der Beschreibung erhält folgende Fassung:

"Nach einem früheren Vorschlag zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck verwendet man komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als Ausgangsstoffe."

An den Schluss der Beschreibung vor den Beispielen ist folgendes anzufügen:

«Nach einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl soll man als Ausgangsstoffe solche Metalle verwenden, die aus ihren komplexen Ammoniakverbindungen gewonnen sind. Beispielsweise lässt man auf einen Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Eisen- und Blei enthaltenden Rohstoff eine Ammonsulfatlösung einwirken, die freies Ammoniak enthält. Hierbei gehen die drei erstgenannten Metalle in Form komplexer Ammonialsalze in Lösung. Aus der Lösung werden sie durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt und getrocknet und dann zwecks Be-

seitigung

- 2 -

O.2. 11 1931

seittigung von Oxydbeimengungen mit Wasserstoff behandelt. Auf dieses Metallgemisch läßt man dann Kohlenoxyd zwecks Carbonylbildung einwirken. In Gegensatz hierzu gelangt bei dem vorliegenden Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Nisene in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Eine vorherige Abscheidung der Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen um eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigemde Verfestigung eines metallischen Niederschlags fällt hier fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallsalzen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, die gewünschten Carbonylverbindungen.)

I.G. PAPPIERINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

doppelt.

19161 * 9.1.41

O. 3. 11 951

I. 66 238 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

N a c h t r a g .

Neuer Patentanspruch.

«Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.»

I. G. FARBEHINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

doppelt.

Ø Hauptlaboratorium.

O.Z. 11 951

in das
Reichspatentamt
B e r l i n .

Herrn Dr.

Dr. Rupp

8. Jan. 1941

Patentabt. Z/B1

8. Januar 1941.

I. 66 238 IVb/12 n -
"Verfahren zur Herstellung von Kobalt-
oder Eisencarbonyl."
Bescheid vom 23. September 1940.

Im Hinblick auf die Ausführungen der Prüfungsstelle bitten wir, unter Zugrundelegung der gemäß anliegenden Nachträge geänderten Unterlagen auf die Anmeldung ein selbständiges Patent zu erteilen.

Der eine Nachtrag enthält die von der Prüfungsstelle vorgeschlagene Anspruchsfassung und der andere Nachtrag die durch den Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patents erforderlich gewordenen formalen Änderungen der Beschreibung und eine Einfügung für den Schluss der Beschreibung, durch die der entgegengehaltene Stand der Technik berücksichtigt wird.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Schönberg ppa. Braun

Anlage

2 Nachträge
(doppelt).

8. Jan. 1941

Durchschlag

O. Z. 11 951

I. 66 238 IVb/12 n.

8. Januar 1941.

Nachtrag.

In Titel der Anmeldung sind die Worte "Zusatz zu Patent ... (I 66040 IVb/12 n)" zu streichen.

Der 1. Satz der Beschreibung erhält folgende Fassung:

"Nach einem früheren Vorschlag zur Herstellung von Nickelcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickelverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck verwendet man komplexe Nickel-Ammoniak-, Nickel-Amin- oder Nickel-Cyan-Verbindungen als Ausgangsstoffe."

An den Schluss der Beschreibung vor den Beispielen ist folgendes anzufügen:

"Nach einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl soll man als Ausgangsstoffe solche Metalle verwenden, die aus ihren komplexen Ammoniakverbindungen gewonnen sind. Beispielsweise lässt man auf einen Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Eisen und Blei enthaltenden Rohstoff eine Ammonsulfatlösung einwirken, die freies Ammoniak enthält. Hierbei gehen die drei erstgenannten Metalle in Form komplexer Ammonialsalze in Lösung. Aus der Lösung werden sie durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt und getrocknet und dann zwecks Be-

seitigung

O. Z. 11 951

seitigung von Oxydbeimengungen mit Wasserstoff behandelt. Auf dieses Metallgemisch lässt man dann Kohlenoxyd zwecks Carbonylbildung einwirken. Im Gegensatz hierzu gelangt bei dem vorliegenden Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Eine vorherige Abscheidung der Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen und eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigende Vorbehandlung eines metallischen Niederschlags fällt hier fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallsalzen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, die gewünschten Carbonylverbindungen."

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

gez. ppa. Schönborg ppa. Braun

doppelt.

O. Z. 11 951

I. 66 238 IVb/12 a.

8. Januar 1941.

N a c h t r a g .

Neuer Patentanspruch.

"Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft."

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Ludwigshafen ppa. Braun

doppelt.

48.35

Reichspatentamt

Berlin 2. Mai, den
 Diebstahl Nr. 103.
 17. 4. 21.

23. September 1940

66-238 IVb/12n

Turned Out:

Wichtigste Angaben sind bei allen Eingaben
mit gelbem Stift zu machen.

**Vollständiger Straßenspiegel,
Verfasser: Dr. J. Dörflinger.
Berlin, 1873 bei der Verlagsanstalt des
Verlegers H. W. Schmidt.**

Hauptlaboratorium

**I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft**

Ludwigshafen a. / Rh

Der Zeiger: Pat.-Abt. 2/W. O.Z. 11 951

An: Referenz
Herrn Dr. ~~_____~~
z. Kenntnis u. Prüfung.
Unterricht. d. Ref.:

Auf die Eingabe vom 22. August 1940.
Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung
mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen
drei Monaten

sich zu äußern und die Mängel zubeseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Den Ausführungen der Anmelderin in der genannten Eingabe bezüglich der entgegengehaltenen französischen Patentschrift 650 839 kann beige stimmt werden.

Zunächst ist jedoch nicht ersichtlich, daß es sich bei dem Anmeldegegenstand um eine weitere Ausbildung bzw. Verbesserung des Verfahrens (der älteren Anmeldung J 66 040 IVb/12n handelt, da bei dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung sowohl völlig verschiedene Ausgangsprodukte (Kobalt- und Eisensalze) als auch völlig verschiedene Endprodukte (Kobalt- und Eisenacetylaceton) gewonnen werden.

Es liegen daher zwei verschiedene Verfahren vor, die nicht in einem zwingenden patentrechtlichen Zusammenhang zu einander stehen.

Die Anmelderin wird aufgefordert, den Antrag auf Erteilung eines selbständigen Patentes zu stellen und neue, von der früheren Hauptanmeldung unabhängige, Unterlagen einzureichen.

Der weiteren Prüfung wird ein Anspruch etwa folgen-
der Fassung zu Grunde gelegt:

* Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen aus Kobalts oder Eisens durch Einwirkung von Kohlenoxyd

Disclosure

251-Pat 245
5-1950-50000

Int 11. Jambou

15.0K-940

oxyd auf Kobalt- oder Eisenverbindungen bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck. Dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd unterwirft.

In sachlicher Beziehung wird noch bemerkt, daß dem Anmeldungsgegenstand entgegenstehendes Material vorerst nicht ermittelt worden ist.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann im Falle der Einreichung neuer, dieses Anspruch angepaßter Unterlagen, in welchen der Anmeldungsgegenstand eingehend als Erfindung klargestellt ist, alsdann voraussichtlich in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12a

Dr. Karat

0.2.11951

Hauptlaboratorium

22. AUG. 1940

An das
Reichspatentamt,

B e r l i n .

Herzogl. Meckl. Ges.

Patentabt. 2/W. 22. August 1940.

I. 66 238 IVb/12 n - "Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisen-carbonyl; Zusatz zu Patent ... (Anmeldung I. 66 040 IVb/12 n)".

Bescheid vom 17. Mai 1940.

Die französische Patentschrift 650 639 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und Kobaltcarbonyl durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die entsprechenden Metalle. Kennzeichnend für das Verfahren ist die Verwendung von Metallen als Ausgangsstoff, die aus komplexen Ammoniakverbindungen dieser Metalle gewonnen sind. Nach den Angaben des in Prüfungsbescheid hervorgehobenen Beispiels 1 der Patentschrift lässt man auf einen Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen und Blei enthaltenden Rohstoff eine Ammonsulfatlösung einwirken, die freies Ammoniak enthält. Hierbei gehen die drei erstgenannten Metalle in Form komplexer Ammonialsalze in Lösung, während der Rückstand neben anderen unlöslichen Bestandteilen das Blei und das Eisen enthält. Die in Lösung gegangenen Metalle werden dann in schwammiger Form durch Zugabe von metallischem Zink ausgefällt, getrocknet und dann zwecks Beseitigung von Oxydneigungen mit Wasserstoff behandelt. Auf "dieses Gemisch der Metalle" (vgl. S. 2, Z. 25) lässt man nun bei 140° und unter einem Druck von 200 at Kohlenoxyd einwirken und führt so das Nickel und das Kobalt praktisch vollständig in die Carbonylverbindungen über.

Dieses

23. AUG. 1941

Durchschlag

Dieses Verfahren beruht also auf der altbekannten Carbonylbildung durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf die carbonylbildenden Metalle selbst; das besondere Kennzeichen des Verfahrens besteht lediglich in der Anwendung von Metallen mit einer besonderen Vorgeschichte. Demgegenüber gelangt bei dem in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verfahren das Kohlenoxyd nicht auf die carbonylbildenden Metalle selbst zur Einwirkung, sondern man unterwirft die Salze zweiwertigen Kobalts oder Eisens in ammoniakalischer Lösung der Behandlung mit Kohlenoxyd. Dass auf diese Weise die Carbonyle des Kobalts bzw. Eisens entstehen, ist eine völlig neue Erkenntnis, die zweifellos aus der französischen Patentschrift 650 839 nicht abzuleiten war. Bei dem neuen Verfahren fällt die vorherige Abscheidung der carbonylbildenden Metalle aus Lösungen ihrer Verbindungen in metallischen Zustand und eine das Reaktionsvermögen gegenüber Kohlenoxyd steigende Vorbehandlung dieses metallischen Niederschlags fort, und man gewinnt unmittelbar aus den komplexen Metallverbindungen, die aus den einfachen Metallsalzen leicht durch Zugabe von Ammoniak entstehen, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd die gewünschten Carbonylverbindungen.

Da sich aus Vorstehendem sowohl die Neuheit als auch die patentbegründende Fortschrittlichkeit des Anmeldungsgegenstandes gegenüber dem nachgewiesenen Stand der Technik eindeutig ergeben dürfte, bitten wir, die Bekanntmachung der Anmeldung zu beschliessen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.: Holdermann ppa. Braun

~~gez. von Kleber~~

Patent-Abteilung!

Dr. Schk/b

10. Juni 1940.

O.Z. 11951 - I. 66238 IVb/12 n.Verfügung des Reichspatentamts vom 17.5.40.

Das Verfahren P.P. 650 839 beruht auf der Umsetzung von elementarem Kobalt mit Kohlenoxyd, wobei das Metall aus der Ammoniakkomplexverbindung durch Reduktion mit Wasserstoff oder Zink in geeigneter reaktionsfähiger Form erhalten wird (Seite 1, Zeile 43-55, s.a. Beispiel 1, Seite 2, Zeile 19-24, Beispiel 2, Seite 2, Zeile 49-51 und Zusammenfassung, Punkt 1).

Es ist hierdurch von dem in Frage stehenden Verfahren I. 66238 IVb/12n unterschieden, das aus der ammoniakalischen Lösung von Kobalt- und Eisensalzen durch direkte Einwirkung von Kohlenoxyd die entsprechenden Karbonyle in einem Arbeitsgang, bzw. kontinuierlich, darstellt (Seite 1, Zeile 5-9). Dies geht auch aus den drei Beispielen hervor.

Hiermit dürften die Bedenken des Prüfers überwunden sein und der Bekanntmachung nichts mehr in Wege stehen.

geg. Schlenker
(R/effr)

Patentamt Eingangs

13. Mai 1940 4718

Reichspatentamt

Antragsteller: J. 66 238 IVb/12n

Name/Ort:

Geheimer Rat hat bei 12n Klassen
mit Befugnis entschieden.

Herrn Direktor Dr. Roppa

in Ludwigshafen a. Rh.

Verfahrensklasse:

Verfahrensklasse: 19.1.1.1.1.
Gesetz Nr. 20073 bet. das Gewerbeamtliche Verfahren
mit Gewerbeamt, G. 19.1.1.1.1.

Der Zeichen: Pat. Abt. O. Z. 11 951

n. Pat. 1940
ern Dr. *Karst*
Ker. d. n. Prüfung.
nteramt d. Rat.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend

„Verfahren zur Herstellung von Kobalt- oder Eisen-
carbonyl“ Zusatz zu Patent... (J. 66 040 IVb/12n),
eingegangen am 5. Januar 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse
12n durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mit-
geteilt, binnen

d r e i M o n a t e n

sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Herstellung von Kobaltcarbonyl durch Ein-
wirkung von Kohlenoxyd bei Temperaturen von etwa
140° und unter erhöhtem Druck von 200 Atm. auf Ehalt-
ammoniakverbindungen ist bereits bekannt (vergleiche
die französische Patentschrift 650 832, insbesondere
Beispiel I).

Die Übertragung dieser bekannten Arbeitsweise
auf die Herstellung von Carbonylverbindungen des
Eisens ist jedem Fachmann ohne weiteres gegeben.

Demgegenüber hat der Anmeldegegenstand
patentbegründende Merkmale nicht mehr aufzuweisen.

Die Bekanntmachung der Anmeldung kann daher
nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12n

H. Karst
(Dr. Karst)

Hauptabfertigung

Patentabteilung

40

7. Juni 1940 Au

6.9.6.

Einschreiben

Kst. pat. 45

6.1939:80000

Frist 23. August

Patentabteilung.

7. Dez. 1939

Dr. Schk/Ri.

6. Dezember 1939

Zusatzanmeldung zu Neuanmeldungsentwurf Nr. 591.

Beifolgend empfangen Sie den Entwurf einer Zusatzanmeldung zu
Neuanmeldungsentwurf Nr. 591 betr.:

Verfahren zur Herstellung von Kobaltkarbonat und Eisenkarbonyl

zur weiteren Bearbeitung.

zu Haupt

Anlage.

Durchschlag

6.12.39
Dr. Schk/R1.

Entwurf.

Zusatzanmeldung zu Neuanmeldungsentwurf Nr. 591.

Verfahren zur Herstellung von Kobaltkarbonyl und Eisenkarbonyl.

In der Hauptanmeldung wurde ein Verfahren beschrieben, Nickelkarbonyl aus den wasserlöslichen Salzen in Gegenwart von Stickstoff enthaltenden Basen darzustellen.

Es wurde nun gefunden, dass die Carbonyle des Kobalts und Eisens in gleicher Weise erhalten werden, wenn man die Salze der zweiwertigen Metalle in ammoniakalischer Lösung bei mässig erhöhter Temperatur ($70-180^{\circ}$ Kobalt; $60-140^{\circ}$ Eisen) mit Kohlenoxyd bei Drucken von über 30 Atm. behandelt.

Die bisherigen Verfahren gingen von den Metallen, Oxyden oder Sulfiden oder anderen Verbindungen im festen Zustand aus, die evtl. in Gegenwart anderer Stoffe bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Kohlenoxyd oder dieses enthaltenden Gasen behandelt wurden.

Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird in manchen Fällen die

6.12.39
Dr. Schk/Ri.

2

Ausbeute durch Zusatz von Ammonsalzen gesteigert, wohl infolge der dadurch bedingten grösseren Löslichkeit der Metallsalze. Die Konzentration der Lösungen kann in weiten Grenzen schwanken. Im Falle des Kobalts ^{erhält man} in praktisch quantitativer Ausbeute eine Lösung des Kobaltkarbonylwasserstoffes, die in bekannter Weise zu einem Kobaltkarbonylwasserstoff bzw. $\text{Co}(\text{CO})_4$ verarbeitet werden kann. Bei Eisensalzen können die Bedingungen von vornherein so gewählt werden, dass in hoher Ausbeute Eisenpentakarbonyl erhalten wird, das ohne weiteres abzutrennen ist. Der Rest des Eisens liegt grösstenteils als Eisenkarbonylwasserstoffverbindung ($\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$) vor, die, wie ebenfalls bekannt, zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ verarbeitet werden kann. Die Ammoniakmenge muss ausreichend sein zur Bindung der freiwerdenden Säure.

Beispiel 1:

Zu einer Lösung von 14 Tl. $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ in 20 Tl. Wasser werden 35 Gewichtsteile 18,65 Vol. %iges Ammoniakwasser hinzugesetzt. Man lässt 16 Std. lang bei 140°C CO unter einem Drucke von 110

6.12.39 3
Dr. Schk/Rl.

Atm. einwirken. Nach Erkalten wird entspannt und der Bombeninhalt mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert. Das gebildete $\text{Co}(\text{CO})_4$ wird abfiltriert und gereinigt, man erhält eine Ausbeute von 66 % d. Th.. In einer Vorlage werden 9,5% d. Th. an $\text{H Co}(\text{CO})_4$ kondensiert, der praktisch quantitativ zu Kobaltkarbonyl verarbeitet werden kann.

Beispiel 2:

Eine Lösung von 12 Tl. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ und 5 Tl. Ammoniumchlorid in 30 Tl. Wasser wird mit 35 Gewichtsteilen 18,65 Vol %igem Ammoniakwasser versetzt. Es wird bei 120° mit CO unter einem Drucke von 95 Atm. behandelt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Dies tritt nach 18 Stunden ein. Nach Abkühlen wird entspannt und mit konzentrierter Phosphorsäure angesäuert. Gesamtausbeute an isolierter Karbonylverbindung 66 %, hiervon 56,3 % als $\text{Co}(\text{CO})_4$, 9,7 % als $\text{H Co}(\text{CO})_4$.

Wird dem Kohlenoxyd ein Gas beigemischt, das mit in Reaktion treten kann, z.B. HO , so erhält man wie bei der Verwendung von Kobaltnitrat als Ausgangsmaterial Kobaltnitrosokarbonyl $(\text{CoNO}(\text{CO})_2)$ in hoher Ausbeute.

6.12.39
Dr. Schk/Ri.

4

Beispiel 3:

Eine Mischung von 20 Tl. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aqu}$ (Mohr'sches Salz) und 5,3 Tl. Ammoniumchlorid zc. 20 ~~cc~~ Wasser wird mit 35 Tl. 18,65 Vol %igen Ammoniakwasser versetzt. Man behandelt 16 Std. bei 80° mit Kohlenoxyd unter einem Drucke von 115 Atm.. Die Druckabnahme ist dann beendet. Nach Abkühlen wird entspannt und das gebildete Eisenpentakarbonyl abgetrennt. Ausbeute 70 % d.Th.

zur Schlenk

Hauptlaboratorium.

Dr. Hecht

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Name

Unsere Zeichen

Patentabtl. Z/Hl.

Ludwigshafen a. Rh.

28 Juni 1943

0.2.11 951 / Auslandspatentierung.

Betreff

Wir haben dem OKW die Frage vorgelegt, ob die Anmeldung geheimzuhalten ist oder offen behandelt werden kann, wobei wir darauf hinwiesen, dass die ebenfalls auf dem Gebiet der Kobaltgewinnung liegende Anmeldung I 65 300 VIA/40 a (O.Z.11 682) vom OKW als für die Kriegsdauer geheimhaltungsbedürftig erklärt wurde und dass die Möglichkeit einer Anwendung des Verfahrens in Feindländern, z.B. auch bei der Aufbereitung kobalthaltiger Erze, nicht ausgeschlossen sei. Das OKW hat uns jedoch mitgeteilt, dass gegen die offene Behandlung seitens der Wehrmacht keine Bedenken bestehen.

Danach ist die Frage der Auslandspatentierung jetzt zu entscheiden. In Ihrem Schreiben vom 20. Februar d.J. wird davon gesprochen, die Anmeldung in allen Ländern einzureichen, in denen das Entindiol-Verfahren (O.Z.10 403, 10 305 usw.) angemeldet worden ist. Nun ist O.Z.10 403 in nicht weniger als 14 Ländern, und zwar in England, Amerika, Canada, Frankreich, Belgien, Holland, Italien, Norwegen, Schweden, Japan, Polen, Schweiz, Ungarn eingereicht worden, und es fragt sich, ob die Entnahme von Auslandsschutzrechten auch für O.Z.11 951 in diesem grossen Umfang gerechtfertigt ist.

Wand-
schuttko746-743-203-471/9000008
P 123729. Juni 1943
J. Hecht

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patentabteilung

Z/Hl. 28.6.43

Dr. Ht/Hr. 21.7.43

DER J. 66 238 IVb/12n - O.Z. 11 951Auslandspatentierung

In Erledigung Ihres Schreibens teilen wir Ihnen mit, dass wir die Einreichung der Anmeldung in den in unseren Schreiben vom 20.2. genannten Ländern für erforderlich halten. Wir begründen dies damit, dass durch unsere neuen, Ihnen bekannten Arbeiten eine völlig neuartige Chemie des Kohlenoxyds erschlossen worden ist. Da bei diesen Reaktionen Metallecarbonyle als Zwischenprodukte auftreten bzw. bei einigen Verfahren die als Kohlenoxydüberträger wirkenden Metallecarbonyle wieder regeneriert werden müssen, ist es erforderlich, diese Verfahren, zu denen auch die in der obigen Anmeldung beanspruchte Arbeitsweise gehört, in allen Ländern, die mit der Kohlenoxydchemie irgendwie zu tun haben, zu schützen. In England, Amerika und Canada kann natürlich die Einreichung der Anmeldung erst nach Beendigung des Krieges erfolgen.

Durchschlag

DPL. ING.
BÉLA WEISSMAHR
PATENTANWALT

Bauhinia: Peter Erster Vaterländischer
Spartan-Verein

Postfachnummer No. 58445

Telegraphen-Adresse: PATOR BUDAPEST

Inf. 251 314: 5.4.44
Inf. 251 314: 5.4.44

Postfachnummer No. 58445

Der Herr Dr. G. L. Ludwigshafen hat mir mitgeteilt, dass er die Kobalttetracarbonyl-Verbindungen, die in der Patentschrift Nr. 10 630 = O. 2. 11 951

beschrieben sind, für die Erfindung der Kobalttetracarbonyl-Verbindungen, die in der Patentschrift Nr. 10 630 = O. 2. 11 951

ist.

Ochsenbühnenstraße

Handwritten signature and date
19. April 1944

Patentabteilung
19. 4. 44

19. April 1944

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium

Patentabteilung.

4719

Der Zähler: Der Hersteller von: Unsere Klage vom: Dr. H. G. Sch. 26.4.44
Betreff: Ungarische Patentanm. F. 10 630 = O. 2. 11 951.

Schr. des Patentanwalts Weissmahr vom 6.4.44.

Das im Beispiel 1, Zeile 7 genannte Kobalt-karbonyl ist Kobalttetracarbonyl $\text{Co}(\text{CO})_4$.
Wir bitten um eine entsprechende Erläuterung zwecks Weitergabe an den ungarischen Patentanwalt.

Handwritten signature and date
pp. H. G. Sch.
19. April 1944

4720
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Herrn

Dipl.-Ing. Béla Weissmahr
Budapest.

He Dr. Hecht

Z/HI.

Ungarische Patentanmeldung P 10 630 - O.Z. 11 951
Ihr Schreiben vom 6. April 1944 / 207/96.

Die Annahme der Prüfungsstelle, dass es sich hier um Kobalttetracarbonyl handelt, trifft zu. Gegen eine etwa für erforderlich gehaltene entsprechende Ergänzung des Beispiels 1 haben wir keinen Einwand.

Hochachtungsvoll

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ø H.-L.

6. Mai 1944

Nederlandsch Octrooibureau

H a a g (Holland).

Dr. Hecht

Jn/Y

26.5.44.

Patentabt. Z/K.

Holländische Patentanm. Nr. 113 030 - O.Z. 11 951.

Zur Erledigung des uns mit Ihrem Schreiben vom 26. Mai d.J. übersandten Prüfungsbescheids bitten wir in die Anmeldebescheinigung die folgenden Ausführungen als ersten Absatz aufzunehmen:

"Zur Herstellung von Metallcarbonylen pflegt man die zu verarbeitenden Ausgangsstoffe, wenn sie das carbonylbildende Metall in Form von Verbindungen enthalten, zunächst einer Reduktion zu unterwerfen und führt dann das dadurch in elementarer Form gewonnene Metall durch Einwirkung von Kohlenoxyd in das Carbonyl über. Es sind jedoch auch Verfahren bekannt geworden (vgl. die holländische Patentschrift 36 118 und die deutschen Patentschriften 535 437, 577 144 und 634 283), nach denen man unmittelbar aus Metallverbindungen, vorzugsweise Sulfiden, durch Einwirkung von Kohlenoxyd Metallcarbonyle gewinnen kann. Insbesondere hat das Verfahren der holländischen und der letztgenannten deutschen Patentschrift, gemäß denen man Schwefel und Nickel bzw. Eisen enthaltende Schmelzprodukte mit Kohlenoxyd zu Carbonylen umsetzt, praktische Bedeutung erlangt. In allen diesen Fällen werden die Metallverbindungen in festen Zustand der Behandlung mit Kohlenoxyd unterworfen."

Der erste Satz der ursprünglichen Beschreibung erhält folgende Fassung: Es wurde nun gefunden, dass man Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens aus Verbindungen dieser Metalle auch dann erhalten kann, wenn diese Verbindungen in Lösung vorliegen, und zwar behandelt man gemäß der Erfindung ammoniakalische Lösungen von Salsch des zweifertigen Kobalts oder Eisens mit Kohlenoxyd."

Durch diese Einfügung und Änderung dürfte der Forderung der Prüfungsstelle entsprochen sein, und wir nehmen an, dass einer günstigen Beurteilung der Anmeldung nichts mehr im Wege steht.

Hochachtungsvoll

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

522. Holländische

1. 10. 1944

PATENTAMT - NIEDERLAND:

1924 1925

Verfügung vom 1-1-1925

Holländische Patentanmeldung No. 1924 1925

Anmelder: L.G. Farberman

Fristablauf

EINWA.

Die Anmeldung ist...
da L.G., dass durch...
es vorschreibt, das alle...
da fehlt in der...
auf diesem Gebiete...
also der... der...

1924 1925
1924 1925

6198

Dr. Hoc

An I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Patentabteilung

6198/4

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens"

Nach der deutschen Patentschrift Nr. 6198/4 vom 4. März 1944
aus dem englischen Patent Nr. 22.700 vom 1. Juni 1937
hergeleitet.

Durch das französische Patent 631.498 ist es bekannt, ammoniakalische Lösungen von schweren Metallen, z.B. Kobalt, bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck (vgl. Seite 1, Zeile 29-35 und Zeile 52) mit Kohlenoxyd zu behandeln. Demgegenüber enthält der Patentanspruch offenbar nichts wesentlich Neues.

Stockholm, den 4. Februar 1944

4. März 1944

P. J. J.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Patent-Abteilung

15. Mai 1944

Dr.-Ht./He 12. Mai 1944

Schwed. Pat. Anm. d. g. 6198/43 - O. Z. 11 951
Amtsbescheid des Schwed. Pat. Amts vom 4.2.44

Zu obigem Amtsbescheide des Schwed. Patentamtes haben wir folgendes zu bemerken:

Die frans. Patentschrift 631 498 trifft nicht den Gegenstand der Anmeldung, da in dieser älteren Literaturstelle ein Verfahren zur Ausfällung von Schwermetallen, insbesondere Kupfer beschrieben ist, das in der von uns beanspruchten Arbeitsweise überhaupt nicht genannt wird. Die Arbeitsweise der angezogenen frans. Patentschrift besteht darin, dass man ammoniakalische Lösungen insbesondere von Kupfer und Silber unter Druck und in der Wärme mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemischen dieser Gase in der Weise behandelt, dass die vollständige oder nahezu vollständige Ausfällung der Schwermetalle stattfindet. In einem Unteranspruch wird noch erwähnt, dass die ammoniakalischen Lösungen mehrerer Metalle nacheinander bei verschiedenen Drucken und Temperaturen behandelt werden, um so quantitative Trennung der Bestandteile zu erreichen. In dem einzigen Ausführungsbeispiel wird die Umsetzung einer ammoniakalischen Kupfer- und Silber-Salzlösung mit Wassergas unter 130 Atm. Druck aufgeführt. Hierbei scheidet sich zuerst das Silber (bereits bei 50°) in Form eines schwammigen Niederschlags aus, von dem abfiltriert wird, dann wird bei höherer Temperatur (200°) auch das Kupfer reduziert. Wie aus dem angeführten Inhalt des frans. Patents ersichtlich, betrifft die vorveröffentlichte Arbeitsweise etwas ganz anderes, nämlich die Ausfällung von Schwermetallen, während das von uns beanspruchte Verfahren die Herstellung von Metallkarbonylen beschreibt. Es spielt in diesem Zusammenhang überhaupt keine Rolle, dass auf Seite 1, Zeile 52 auch noch Nickel, Cobalt, Zink, als nach der Arbeitsweise herzustellende Metalle genannt sind. Hier von bildet Zink überhaupt kein Karbonyl, während Nickel und Cobalt als Karbonylbildner natürlich mit Kohlenoxyd nicht aus ihrer Lösungen ausgefällt werden können. Diese Angabe bezieht sich daher offenbar auf die Reduktion von Nickel und Cobalt mit Wasserstoff unter Druck (vergl. insbesondere Seite 1, Zeile 36 der Patentschrift, sowie den Hauptanspruch).

Damit dürften die Einwände des Prüfers widerlegt sein und der Bekanntmachung der Patentanmeldung nichts mehr in Wege stehen.

x wie Wassergas,

ges. Buch
(Ruppe)

Herrn
I. A. Froth & Co.
Stockholm.

Dr. Hecht

IH 19. Februar 1944

Patentabt. Z/Hl.

19. Mai 1944

Schwedische Patentanmeldung Nr. 6198/1943 - O. Z. 11 951.

"Herstellung von Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens".

In dem uns mit Ihrem Schreiben vom 19. Februar 1944 übergebenen Prüfungsbescheid sei folgendes bemerkt:

Gemäss der vorliegenden Erfindung erhält man Carbonylverbindungen des Kobalts oder Eisens in der Weise, dass man auf ammoniakalische Lösungen von Salzen des zweiwertigen Kobalts oder Eisens Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur oder gegebenenfalls erhöhtem Druck einwirken lässt. Diese Erfindung ist der entgegengehaltenen französischen Patentschrift 631 498 nicht zu entnehmen. Dort handelt es sich um die Ausfällung von Schwermetallen, insbesondere des Kupfers, aus ammoniakalischen Lösungen der Metallverbindungen, und zwar behandelt man diese Lösungen unter Druck und in der Wärme mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder Gemischen dieser Gase. Nach dem Ausführungsbeispiel in der Patentschrift behandelt man eine ammoniakalische Lösung von Silber und Kupfer zunächst 3 Stunden lang bei 50° und unter 150 at Druck mit Wassergas. Dabei scheidet sich das Silber ab, das abgetrennt werden kann. Die Flüssigkeit wird dann noch einmal während 3 Stunden bei 200° und 150 at Druck mit Wassergas behandelt, und hierbei scheidet sich der grösste Teil des in der Lösung enthaltenen Kupfers ab. Insoweit hat die Patentschrift mit dem Anmeldungsgegenstand nichts zu tun. Eine Berührung zwischen hier und dem Anmeldungsgegenstand liegt lediglich in der Angabe auf Seite 1, Zeilen 48 ff., nach der das Verfahren auch auf andere Metalle als Silber und Kupfer anwendbar sein soll; genannt ist dort u. a. auch Kobalt. Durch diese Andeutung ist indessen das in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Verfahren keineswegs vorweggenommen. Wesentlich für die Erfindung ist nämlich, dass die Lösung des Kobalt in zweiwertiger Form enthält; dies ist im Anspruch und im entsprechenden Teil der Beschreibung und auch in den Beispielen 1 und 2 klar zum Ausdruck gebracht. Diese Bedingung liegt nun aber im Fall der Entgegenhaltung nicht vor. Gewöhnlich ist das Kobalt in derartigen ammoniakalischen Lösungen in dreiwertiger Form vorhanden; vergl. s. B. K. A. Hofmann, "Anorganische Chemie", 1939, Achte Auflage, Seite 629, vorletzter Absatz: "Auch die Kobaltwälsen nehmen Ammoniak auf und bilden Kobaltoamminsalze, wie s. B. $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$; aber diese Verbindungen sind unbeständig, verlieren in trockenem Zustand leicht einen Teil des Ammoniaks und oxydieren sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu den sehr beständigen Kobaltamminen".

Durchschlag

19. Mai 1944

- 2 -

Die Entgegenhaltung bot somit keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass es gelingt, zweiwertiges Kobalt in ammoniakalischer Lösung durch Einwirkung von Kohlenoxyd in Kobaltcarbonyl überzuführen. Die hierfür erforderliche Zweiwertigkeit des Kobalts in der Lösung ist im Fall der Entgegenhaltung nicht gegeben; dort handelt es sich ausschließlich um die Ausfällung unter Reduktion zu Metall.

Wir nehmen an, dass hierdurch die Patentfähigkeit des Anmeldungsgegenstandes klargestellt ist und einer günstigen Beurteilung der Anmeldung nichts mehr im Wege steht.

Hochachtungsvoll
I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. H. H. H. H.

gez. F. V. K. K.