

mit Jodkalium und titirt mit Thiosulfat. Die Umsetzung erfolgt glatt nach der Formel



so also, dass auf 1 Cu O 1 J frei wird.

Was nun die Bestimmungsmethode des Herrn Dr. Drawe anbelangt, so dürfte sich die Einführung derselben nicht empfehlen, da sie sehr umständlich und zeitraubend ist, ausserdem aber, wie auch verschiedene andere, falsche Werthe ergeben muss, sobald ausser Kupferoxydul und Kupferoxyd auch metallisches Kupfer zugegen ist, eine Möglichkeit, die Herr Dr. Drawe ganz ausser Acht lässt, wodurch er für  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu hohe Werthe bekommt.

Enthält, wie es häufig der Fall sein wird, das Kupferoxyd ausser Oxydul auch metallisches Kupfer (sowie event. noch Kohlenstoff), so empfiehlt sich eine Gesamtkupferbestimmung, eine Reducation im Wasserstoff-, sowie eine Oxydation im Sauerstoffstrom, bei vorgelegtem Chlorcalcium- resp. Chlorcalcium- und Kaliapparat. Die Bestimmungen können nebeneinander herlaufen, so dass die Analyse in 1—2 Stunden beendet sein wird. Die Berechnung von Oxyd und Oxydul aus

den gefundenen Werthen versteht sich von selbst und soll hier nicht ausführlich klargelegt werden.

Event. vorhandene Spuren von Eisen sind gesondert zu bestimmen, und ergiebt sich ihre etwaige Berechnung ebenfalls aus Vorstehendem.

(Aus dem chemischen Laboratorium für Handel und Industrie Dr. Rob. Henriques.)

### Erwiderung.

Zu der Auslassung der Herren Valentiner & Schwarz in Heft 26 dieser Zeitschrift bemerke ich, dass ich mich auf einen geschäftlichen Streit nicht einlasse, und will ich deshalb nur erwidern, dass ich meine Studie mit meiner vollen Namensunterschrift veröffentlichte, wie ich dies gewohnt bin. Die Fabrikanten meiner Apparate haben, wie ich höre, einem ihrer Vertreter zwei Bürstenabzüge vor der Veröffentlichung gegeben; daraus lässt sich aber gegen mich nicht Capital schlagen, da ich mit dem geschäftlichen Theile meiner Erfindung nichts zu thun habe. *Oscar Guttman.*

## Sitzungsberichte.

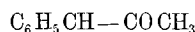
**Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 7. Juni 1901.**

Prof. Goldschmidt übersendet vier Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Prager deutschen Universität:

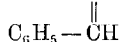
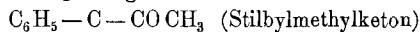
1. Über Tetrahydrobiphenylenoxyd, von Hönigschmid. Biphenylenoxyd wird durch Natrium und Alkohol zum Tetrahydrobiphenylenoxyd reducirt; dieser Körper giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat o-Oxybiphenyl, von welchem mehrere Derivate hergestellt wurden. Analog wird  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd zu einem Octohydroproduct reducirt.

2. Zur Kenntniss der Naphtaldehydsäure, von Zink. Naphtaldehydsäure bildet keine Pseudoester wie die Opionsäure; durch Cyankalium entsteht kein dem Diphtalyl entsprechendes Condensationsproduct, es konnte nur Naphtalsäure isolirt werden; das Cyankalium wirkt hier wie Kalihydrat.

3. Über die Condensationsproducte von Phenylacetone mit Benzaldehyd, von Goldschmidt und Krzmar. Mit Salzsäure entsteht



durch Abspaltung von Salzsäure hieraus



Durch Condensation mit Kalilauge entsteht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$  (Cinnamylbenzylketon).

4. Über Esterbildung bei Pyridinpolycarbonsäuren, von Meyer. Aus den sauren Estern der Pyridincarbonsäuren werden durch Thionylchlorid die Estersäurechloride dargestellt, die in die entsprechenden neutralen Ester übergeführt werden können.

Ferner übersendet Prof. Goldschmidt eine Arbeit von Hasslinger: Über Potentialdifferenzen in Flammgasen und einigen festen Elektrolyten. Zwischen verschiedenen Metallen zeigen sich Potentialdifferenzen in heissen Salzdämpfen, die von jenen in Lösungen wesentlich verschieden sind. In einigen Fällen konnte beobachtet werden, dass mit steigender Temperatur die Potentialdifferenz durch den Nullpunkt geht.

*F. K.*

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

#### Gewinnung von chemisch reiner Salzsäure.

(No. 121 886. Vom 27. April 1900 ab. Firma E. de Haën in List vor Hannover.)

Das Verfahren besteht darin, dass man rohe, zuvor von Arsen befreite Salzsäure in ein Bad von siedender

verdünnter Schwefelsäure, deren Siedepunkt nur wenig (etwa 10°) über dem der Salzsäure liegt, ununterbrochen einfließen lässt, und zwar in einer der Menge der abdestillirenden reinen Säure entsprechenden Menge. Es destillirt dann ununterbrochen reine Salzsäure von der gleichen Stärke wie die zufließende rohe Säure. Nach dem vorliegenden Verfahren resultirt also in einer einzigen

Operation reine wässrige Salzsäure von derjenigen Concentration, welche die rohe Säure hatte, unter Gleichbleiben der Concentration der benutzten Schwefelsäure. Die Darstellung der reinen Salzsäure erfolgt in bleiernen Gefässen und die Erhitzung des Schwefelsäurebades mittels Dampf von etwa 3 Atm. durch eine bleierne Schlange. Zur Condensation der übergehenden Salzsäure dient eine Thonschlange. Platin- und Thongefässe fallen somit bei diesem Verfahren vollkommen fort. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Apparates ist im Vergleich zu seiner Grösse sehr erheblich. Ein bleierner Destillirkessel von etwa  $\frac{1}{2}$  cbm Inhalt mit zwei Einflusstellen für rohe Säure und vier Kühlschlangen für das Destillat liefert in 24 Stunden 2000 kg chemisch reine Säure. Nach dem Verfahren kostet die Verarbeitung der rohen, von Arsen befreiten Säure auf reine destillierte Säure nicht mehr wie höchstens 0,50 M. pro 100 kg.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von chemisch reiner Salzsäure aus roher Salzsäure mit Hilfe von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man die von Arsen befreite rohe Salzsäure in über den Siedepunkt derselben erhitzte verdünnte Schwefelsäure einfließen lässt, wobei reine Salzsäure abdestilliert. 2. Die Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens in Behältern aus Blei und mittels bleierner Dampferhitzungsschlangen behufs Erhitzung des Schwefelsäurebades.

**Darstellung von Soda und Potasche mit Hilfe des elektrischen Stromes.** (No. 121 931. Vom 3. März 1900 ab. Gustav Schollmeyer in Dessau.)

Es ist bekannt, dass mit Salpetersäure behandelte Kohle die Eigenschaft annimmt, von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien gelöst zu werden (vergl. Lehrbuch der anorganischen reinen und technischen Chemie von Dr. Ludwig Wenghöffer, I. Abtheilung (1884), S. 176. Stuttgart). Von dieser Eigenschaft der mit Salpetersäure behandelten Kohle wird bei dem vorliegenden Verfahren insofern Gebrauch gemacht, als beobachtet wurde, dass bei der Elektrolyse von Natron- oder Kalilauge, in welcher in der angegebenen Weise Kohle aufgelöst worden ist, in der positiven Zelle jene Kohle zu Kohlensäure oxydirt und damit die Bildung von Carbonat bewirkt wird. Um Kohle mit der erforderlichen Lösungsfähigkeit zu erhalten, werden Kohlenelektroden oder auch feinkörnige oder gepulverte Kohle auf kaltem oder besser auf heissem Wege einer möglichst andauernden Einwirkung von rauchender Salpetersäure ausgesetzt und danach durch Auswässern von jeder Spur anhaftender oder eingedrungenen Säure befreit.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Soda und Potasche mit Hilfe des elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, dass man Ätznatron- bez. Ätzkalilauge, in welcher mit Salpetersäure vorbehandelte Kohle in irgend einer Weise aufgelöst worden ist, in der positiven Zelle der Elektrolyse unterwirft, wobei durch Oxydation der gelösten Kohle Kohlensäure entsteht, welche die Bildung von Soda bez. Potasche bewirkt. 2. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, dass man Ätznatron- bez.

Ätzkalilauge in der positiven Zelle unter Benutzung von Anoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft, so dass gleichzeitig mit der Auflösung der Kohle deren Oxydation zu Kohlensäure und damit die Bildung von Soda bez. Potasche bewirkt wird. 3. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, dass man Chlornatrium- bez. Chlorkaliumlösung in der üblichen Weise, aber unter Benutzung von Kathoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft und die so in der negativen Zelle gewonnene Lauge dann in der positiven Zelle dem elektrischen Strome aussetzt.

**Darstellung von Eisenoxyduloxyd und Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen.** (No. 121 744. Vom 30. November 1899 ab. Dr. Karl Wülffing in Old Charlton (Kent, London, England.)

Die in den Verzinkereien beim Reinigen des Eisenblechs mittels Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlaugen bilden noch immer ein lästiges Abfallproduct. Wie der Erfinder gefunden hat, lassen sich diese Laugen vortheilhaft in folgender Weise auf Eisenoxyduloxyd und Chlorammonium verarbeiten. Man verdampft die sauren Eisenchlorürlaugen mit Eisenabfällen zur Trockne, löst das Eisenchlorür in Wasser, filtrirt und versetzt die klare Lösung vom spec. Gewicht 1,05 bis 1,10 mit Ammoniak in Lösung oder in Gasform bis zur theilweisen Sättigung. Hierauf wird einige Zeit hindurch gut umgerührt oder zweckmässiger Luft durchgeleitet, event. unter Druck, aufgeköcht und schliesslich nochmals etwas Ammoniak hinzugefügt. Das Eisen fällt vollständig als schwarzes Eisenoxyduloxyd aus, welches nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen ein sehr feines magnetisches Pulver bildet und wegen seiner Feinheit für viele industrielle Zwecke brauchbar ist. Das Filtrat von dem Eisenoxyduloxyd wird durch Eindampfen concentrirt behufs Gewinnung des Chlorammoniums in krystallisirtem Zustande.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von tiefschwarzem, beständigem Eisenoxyduloxyd und eisenfreiem Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Laugen mit Eisenabfällen zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst, mit Ammoniak theilweise sättigt, rührt oder Luft einleitet und erhitzt, nochmals mit etwas Ammoniak versetzt, das ausgeschiedene Eisenoxyduloxyd von der Chlorammoniumlösung durch Filtration trennt und aus dem Filtrat das Chlorammonium auskrystallisirt.

**Darstellung von Acetaten aromatischer Aldehyde.** (No. 121 788. Vom 20. December 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Bekanntlich scheitert die Überführung der als Seitenkette in aromatischen Verbindungen befindlichen Methylgruppe in den entsprechenden Aldehyd in den meisten Fällen an der Schwierigkeit, die Reaction bei der betreffenden Oxydationsstufe festzuhalten. Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches gestattet, die Methylgruppen mit Hilfe von Chromsäure unter vollständiger Vermeidung

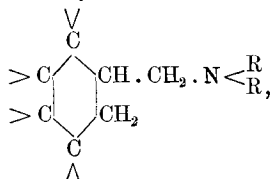
einer weitergehenden Oxydation in die Aldehydgruppe überzuführen. Dasselbe besteht darin, dass man Methylgruppen als Seitenketten enthaltende aromatische Verbindungen der Oxydation mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid unterwirft. Die zunächst gebildeten Aldehyde werden dabei in statu nascendi esterifiziert und dadurch gegen eine zu weit gehende Oxydation geschützt. Die entstandenen Acetate können dann leicht durch verseifende Mittel in die ihnen zu Grunde liegenden Aldehyde übergeführt werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Acetaten aromatischer Aldehyde, darin bestehend, dass man Methylgruppen als Seitenketten enthaltende aromatische Verbindungen in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Einwirkung von Chromsäure oder deren Salzen unterwirft.

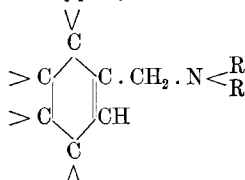
**Darstellung von Hexahydrobenzylaminbasen.** (No. 121 976. Vom 24. December 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Die nach dem Verfahren des Patentanspruchs erhältlichen Hexahydrobenzylaminbasen sollen als Vorprodukte für die Darstellung von Riechstoffen dienen.

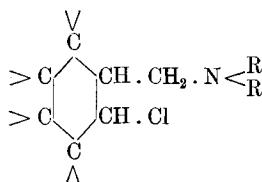
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzylaminbasen vom Typus



darin bestehend, dass man die Tetrahydrobenzylaminbasen vom Typus<sup>1)</sup>:



oder die Chlorhexahydrobenzylaminbasen von der allgemeinen Formel:



mit reduzierenden Agentien behandelt.

**Darstellung von Condensationsproducten aus p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und Toluol- bez. Xylolderivaten.** (No. 121 745. Vom 30. Januar 1900 ab. Dr. Franz Sachs in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und Toluol- bez.

Xylolderivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine mit solchen Derivaten des o- oder p-Nitrotoluols oder der entsprechenden Nitroxylol, welche ausser der Nitrogruppe noch mindestens ein negatives Radical im Benzolkern enthalten, durch alkalische Agentien condensiert.

**Darstellung von Condensationsproducten aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methylenverbindungen.** (No. 121 974; Zusatz zum Patente 109 486 vom 12. Februar 1899<sup>1)</sup>. Dr. Franz Sachs in Berlin.)

**Patentanspruch:** Die weitere Ausbildung des durch Patent 109 486 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Condensationsproducten aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methylenverbindungen von saurem Charakter, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Verfahren des Hauptpatents die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine durch p-Nitrosophenol ersetzt werden.

**Elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen.** (No. 121 899. Vom 24. November 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Im Gegensatz zu der bisher ganz allgemein verbreiteten Ansicht, dass der zu reduzierende Körper sich in Lösung befinden müsse, kann man auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, Nitrokörper, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen. Als Kathodenlauge dient eine alkalische Lösung irgend eines Metalles, wie Zink, Zinn, Blei etc., welcher der zu reduzierende Nitrokörper zugesetzt wird. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkalische Lösung den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel, Platin etc. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin etc., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche man eine Lösung von Soda, Natriumsulfat oder Natriumchlorid verwenden kann. Im letzteren Falle wird dann gleichzeitig mit der Reduction an der Kathode an der Anode Chlor entwickelt, so dass sich die Stromkosten auf zwei Producte vertheilen. Die Kathodenstromdichte kann sehr verschieden sein, doch empfiehlt es sich, dieselbe nicht zu niedrig zu wählen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in beständiger starker Bewegung gehalten. Während der Elektrolyse scheidet sich ein Theil des in Lösung befindlichen Metalles schwammig bis pulverig an der Kathode ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird dieses abgeschiedene Metall in Säuren gelöst und wandert dann wieder in den Elektrolyten zurück.

**Patentanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazokörpern, darin bestehend, dass man aromatische Nitrokörper in wässrig alkalischer Suspension bei Gegenwart von in Alkalien löslichen Oxyden der Schwermetalle der elektrolytischen Reduction unterwirft.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 250.

<sup>1)</sup> D.R.P. 119 879; Zeitschr. angew. Chemie 1901, 498.

**Elektrolytische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen.** (No. 121 900; Zusatz zum Patente 121 899 vom 24. November 1899. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es hat sich gezeigt, dass bei dem Verfahren des Patentes 121 899 (siehe vorstehend) bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde in Alkali löslich sind, die Reduction aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazoverbindungen auch ohne Zusatz von alkalischen Lösungen von Metalloxyden stattfindet. In diesem Falle wird als Kathodenlauge ausser dem Nitrokörper nur eine wässrige Lösung von Ätzkalken verwendet.

**Patentanspruch:** Abänderung des in der Patentschrift 121 899 beschriebenen Verfahrens zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen, darin bestehend, dass man die elektrolytische Reduction der aromatischen Nitrokörper in wässrig alkalischer Suspension statt bei Gegenwart von in Alkalien löslichen Oxyden der Schwermetalle unter Anwendung solcher Metallkathoden vornimmt, deren Oxyde in Alkalien löslich sind.

#### Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

**Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegirungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse.** (No. 121 802. Vom 7. Juli 1899 ab. Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Reduction der Rohstoffe, zu welchen am vortheilhaftesten Magnesiumhalogenverbindungen (Carnallit, Tachhydrit) genommen werden, bei niedriger Temperatur ausführen zu können. Dieses geschieht in der Weise, dass das abgeschiedene Magnesium nicht von dem reinen Aluminium, sondern von einer fertigen Aluminium-Magnesiumlegirung aufgenommen wird, welche, im Gegensatz zum Aluminium, schon bei niedrigeren Hitzegraden sehr leicht flüssig ist, so dass die Reduction unter Rothgluth ausgeführt werden kann. Um hierbei die Aluminium-Magnesiumlegirungen in für die praktische Verwerthung geeigneten Zusammensetzungen zu erhalten, wird Aluminium während der Elektrolyse oder bei Beendigung derselben eingetragen.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegirungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse geschmolzener Magnesiumhalogenverbindungen (wie Carnallit und Tachhydrit) unter Anwendung einer schmelzflüssigen Kathode, dadurch gekennzeichnet, dass an Stelle eines Aluminiumbades eine Aluminium-Magnesiumlegirung als Kathode zur Verwendung kommt, zum Zweck, die Reduction bei niedrigerer Temperatur ausführen zu können. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach Beendigung des Reductionsprocesses Aluminium zugesetzt wird.

**Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation.** (No. 121 801. Vom

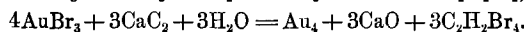
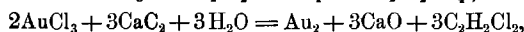
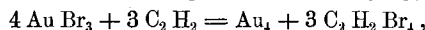
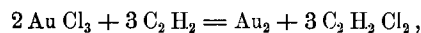
8. December 1899 ab. Jules Leon Babé und Alexis Tricart in Paris.)

Das Wesen der Erfindung besteht darin, dass man dem Gemisch von Zinkerz und Kohle Natriumcarbonat in bestimmtem Verhältniss zusetzt. Ein Gemisch von Zinkerz, Soda und Kohle in passenden Mengenverhältnissen und besonders in folgenden: Zinkerz 1000 kg, Soda 150 kg, Kohle 100 kg ermöglicht es, mit einer dem gewöhnlichen Ofen gleichen Temperatur das Zink erheblich schneller zu extrahiren als nur ein einfaches Gemisch von Galmei und Kohle. Ausserdem ist aber dieses Gemisch stets zinkreicher als das Gemisch von Galmei und Kohle allein, denn bei dem letzteren bedarf man zur Reduction von 1 t Galmei 350 bis 400 kg Kohle. Zinkreiche Erze werden unmittelbar in den Retorten in der angegebenen Weise behandelt. Zinkarme Erze werden dagegen zunächst, nachdem sie unter Zusatz von Soda und Kohle brikketirt sind, im Ofen auf Zinkrauch verarbeitet. Letzterer wird darauf von Neuem mit einer geringen Menge Soda und Kohle vermischt und in Retorten behandelt.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation, darin bestehend, dass ein Gemisch von Zinkerz oder dergl., Soda und Kohle erhitzt wird. 2. Vorbereitung zinkarmer Erze für das Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Erhitzen von aus einem Gemisch von Erz, Soda und Kohle bestehenden Briketts Zinkrauch gewonnen wird, der dann nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 auf metallisches Zink verarbeitet wird.

**Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen.** (No. 121 800. Vom 14. März 1899 ab. Frederick William Martino in Sharrow (Sheffield) und Frederic Stubbs in Edegate (Sheffield).)

Das Wesentliche vorliegender Erfindung ist die Verwendung von Acetylen oder Calciumcarbid, um das Gold aus den Lösungen zu fällen. Bei der Ausführung wird Acetylen durch eine Gold enthaltende Bromid- oder Chloridlösung hindurchgeleitet oder Calciumcarbid der Flüssigkeit hinzugefügt und so ein nascerendes Acetylen erzeugt. In jedem dieser beiden Fälle wird das Gold ausgeschieden. Die wahrscheinlichen chemischen Reactionen, welche bei dem vorliegenden Verfahren eintreten, sind folgende:



**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass Acetylen durch die Lösung geleitet oder in derselben aus Calciumcarbid entwickelt wird. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Anwendung von Acetylen und atmosphärischer Luft.