

stellung der Factoren, welche in gesättigten Säuren der Fettreihe, bei denen Stereoisomerie nicht in Betracht kommt, ferner in aromatischen Säuren den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten ausdrücken, und zeigt einige bemerkenswerthe Gesetzmässigkeiten. So nehmen die Factoren der Substituenten mit steigender Anzahl der zwischen das Carboxyl und die Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsam ab. Von der  $\delta$ -Stellung an ist die Abnahme nur gering, was mit der bekannten Annahme, dass Substituenten in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung dem Carboxyl räumlich besonders nahe stehen, nicht im Einklang steht. Ferner zeigt der Verfasser, dass sich die Affinitätsconstanten von zwei- und mehrbasischen Säuren annähernd durch Addition der Constanten der einzelnen sauren Gruppen berechnen lassen; doch zählt der Verfasser bestimmte Gruppen auf, bei denen der berechnete Werth vom experimentell gefundenen abweicht.

2. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IV. Abhandlung: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. Es werden mehrere neue Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit derartiger Verbindungen mitgetheilt und daraus mehrere Schlüsse gezogen.

3. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. V. Abhandlung: Über die Constitution einiger Estersäuren. Auf Grund der in der ersten oben erwähnten Abhandlung präcisirten Beziehungen zwischen Constitution und Affinitätsconstanten discutirt der Verfasser die Constitution einiger Estersäuren, darunter auch der Campherestersäuren.

*Th. Z.*

Sitzung der Chemical Society. Vom 6. Februar 1902.

Vorsitzender: Dr. Armstrong. — M. O. Forster liest über die Umwandlung von 1-Hydroxycamphen in  $\beta$ -Halogenderivate von Campher.  $\beta$ -Bromcampher entsteht aus 1-Hydroxycamphen durch Einwirkung von Brom, geht durch Reduction in Campher über und giebt mit alkoholischer Pottasche  $\alpha$ -Campholensäure. In ähnlicher Weise wurden  $\beta$ -Chlorcampher und  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -bromcampher dargestellt. — W. R. Innes liest über den Einfluss der Temperatur auf die Association in Benzollösung und die Grösse der molecularen Siedepunkterhöhung für Benzol

bei wechselnder Temperatur. — W. H. Perkin sen. liest über die magnetische Rotation von Ringverbindungen: Campher, Limonen, Carven, Pinen und Derivate. Die merkwürdigen Unterschiede zwischen den magnetischen Rotationen von gesättigten, geschlossenen Ketten oder Ringverbindungen, wie die Derivate des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens, und den offenen Kettenverbindungen der aliphatischen Reihe wurden zuerst bestimmt, ebenso die Rotationen der Dicarboxylsäuren und Ketone der genannten Verbindungen.

B. D. Steele und R. B. Denison lesen über die Transportzahl von sehr verdünnten Lösungen. Die Absicht, in welcher diese Arbeit unternommen wurde, war die, herauszufinden, ob es möglich wäre, durch die Untersuchung von genügend verdünnten Lösungen einen Werth für die Transportzahl von Salzlösungen wie Calciumchlorid zu finden, welche zu einer constanten specifischen Ionengeschwindigkeit führen, wenn dieselbe aus verschiedenen Salzen desselben Kations berechnet wird. Die angewandte Methode war eine einfache Modification derjenigen von Hittorf und gestattete die Elektrolyse eines unbegrenzten Volumens Lösung. — W. N. Hartley hat eine kleine Menge (20 mg) sprödes Platin auf spectrographischem Wege untersucht und bestand die vorhandene Unreinigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach aus Phosphor oder Kohle.

Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: S. Ruhemann und H. E. Stapleton: Tetrazolin, II. Theil. — J. S. Lumsden: Die Löslichkeiten der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe. — Ders.: Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedener Temperatur. — J. W. Mellor und W. R. Anderson: Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. — C. R. Marshall und J. H. Wigner: Notiz über die Constitution von gewissen organischen Nitraten. — F. S. Kipping: Auflösung von Trimethylhydrindoniumhydroxyd in seine optisch activen Componenten. — Ders.: Auflösung von Methylbenzylessigsäure in seine optischen Isomeren. — Ders.: d-Methylhydrindon. Bildung von Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen. — A. Lampworth und W. H. Lenton: Optisch active Menthylbenzylessigsäure.

*A. F.*

## Patentbericht

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren. (No. 128616.

Vom 23. März 1900 ab. Firma E. de Haën in Hannover-List.)

Die Versuche, das immer theurer werdende Platin durch wesentlich billigere Contactsubstanzen zu ersetzen, haben einen durchschlagenden Erfolg bis-

lang nicht gehabt, sei es, dass die Stoffe als Sauerstoffüberträger überhaupt eine zu geringe Wirkung zeigen, oder dass diese Wirkung sehr bald schnell nachlässt, die Stoffe also bald versagen, oder dass, wie beim Eisenoxyd, für grössere Production eine sehr umfangreiche Contactapparatur erforderlich ist. Es wurde nun gefunden, dass Vanadin bez. dessen Verbindungen und ganz besonders die Vanadinsäure ausgezeichnete Sauerstoffüberträger sind, deren Verwendung für die Darstellung von Schwefel-

säureanhydrid wesentliche Vortheile bietet. Die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid gelingt nach den angestellten Versuchen sehr leicht beim Leiten eines Gemenges von schwefliger Säure mit Luft über fein vertheilte erhitzte Vanadinsäure. Zweckmässig trinkt man behufs Ausführung dieses Processes Asbest mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammonium oder einer anderen löslichen Vanadinverbindung, trocknet und glüht, wodurch eine Vanadinsäure in feiner Vertheilung enthaltende Contactmasse entsteht, über welche das Gemisch von schwefliger Säure und Luft geleitet wird, am besten bei eben beginnender dunkler Rothgluth. Bei einer Temperatur von 465° wurden 84 Proc. der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid umgewandelt. Die Umwandlung findet selbst nach langem Leiten des Gasgemisches über dem vanadinhaltigen Asbest in unverminderter Stärke statt, worin ein wesentlicher Vortheil gegenüber der Verwendung anderer Contactsubstanzen besteht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren, gekennzeichnet durch die Verwendung von Vanadinverbindungen und insbesondere von Vanadinsäure als Contactsubstanz.

**Auslösung des Sylvins aus Hartsalz.** (No. 128999. Vom 14. März 1901 ab. Dr. Dietrich Morck in Wiesbaden.)

Bei der Verarbeitung von sylvinhaltigen Kalirohsalzen (auch Hartsalze genannt) zeigt sich, dass das als Sylvin vorhandene Chlorkalium viel schwieriger löslich ist, als das im Carnallit an Chlormagnesium und Wasser gebundene Chlorkalium. Diese Schwierigkeit suchte man dadurch zu beseitigen, dass man das sylvinhaltige Rohsals feiner mahlte, als den Carnallit. Dabei stellte sich aber wieder der Nachtheil heraus, dass der Löserückstand in feinkörnigem Zustande sich abscheidet und deshalb von der Lauge schwer getrennt werden kann. Der aus kieserithaltigem Rohmaterial gewonnene Löserückstand hat eine schlammige Beschaffenheit und schliesst in Folge dessen erhebliche Mengen Chlorkalium ein. Die Bildung des schlammigen Löserückstandes lässt sich aber nur dann verhindern, wenn man das Rohmaterial in grebkörnigem Zustande zum Lösen verwendet. Um dabei das schwierigere Lösen des Sylvins aufzuheben, wird nach vorliegender Erfindung das sylvinhaltige Rohsals mittels der sonst gebräuchlichen Löselauge in geschlossenen Gefässen unter Dampfdruck behandelt, damit eine höhere Temperatur und dadurch eine grössere Löslichkeit des Chlorkaliums erreicht wird.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Auslösung des Sylvins aus unter dem Namen Hartsalz bekanntem Kalirohsalz, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohsals mit der Löselauge und mit Dampf unter einem Ueberdrucke von etwa  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre oder unter höherem Drucke behandelt.

**Darstellung eines Nitroderivates des Carbazols.** (No. 128853. Vom 19. Februar 1901 ab. Dr. Ernst Wirth in Dortmund.) Das Verfahren besteht darin, dass Nitrosocarbazol in Gegenwart einer mit Salpetersäure nicht misch-

baren flüssigen Substanz, wie leichtes Steinkohlentheeröl, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. dergl., mit Salpetersäure behandelt wird. Unter Abspaltung der Nitroso-Gruppe bildet sich glatt eine Nitroverbindung, welche auf einen Carbazolkern zwei Nitrogruppen enthält. Die vorliegende Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. Sie bildet ein feines gelbes Pulver, löst sich in siedendem Nitrobenzol oder Anilin ziemlich reichlich und schmilzt noch nicht bei 320°. Durch die gebräuchlichen Reductionsmittel lässt sich die Verbindung zu der entsprechenden Amidoverbindung reduciren. Ob sie mit einem der bekannten Dinitrocarbazole identisch ist, lässt sich wegen der wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Substanzen nicht feststellen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Nitroderivats des Carbazols, gekennzeichnet dadurch, dass eine Lösung von Nitrosocarbazol in einer mit Salpetersäure nicht mischbaren Flüssigkeit mit Salpetersäure, vortheilhaft vom spec. Gew. 1,2 oder höher, in der Kälte oder Wärme behandelt wird.

**Darstellung einer Monosulfosäure des Dinitrocarbazols.** (No. 128854. Vom 29. Mai 1901 ab. Dr. Ernst Wirth in Dortmund und Dr. Heinrich Schott in Stuttgart.)

Das nach dem Verfahren des Patentes 128853 (siehe vorstehend) darstellbare Dinitrocarbazol kann in Form der durch Reduction zu erhaltenden Amidoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche besonders für Baumwolle geeignet sind, benutzt werden. Um leichter lösliche Farbstoffe, welche besonders für Wolle geeignet sind, zu erhalten, empfiehlt sich die Einführung von Sulfogruppen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer durch die Schwerlöslichkeit der Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze ausgezeichneten Monosulfosäure des Dinitrocarbazols, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Patentschrift 128853 erhaltliches Dinitrocarbazol bei 80 bis 100° in über-schüssiger concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, worauf nach dem Erkalten die gebildeten Monosulfosäuren aus dem Sulfurirungsgemisch mit Wasser ausgefällt, die abgeschiedenen Monosulfosäuren in Wasser gelöst und durch Kochsalz das schwerlösliche Natronsalz der Monosulfosäure ausgefällt wird.

**Darstellung von Pseudotropin.** (No. 128855; Zusatz zum Patente 115517 vom 19. Januar 1900. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Das Verfahren wird an folgendem Beispiel erläutert: 1 kg Tropin wird mit Wasser und 0,4 kg concentrirter Schwefelsäure auf 4000 ccm gelöst. Diese Lösung bringt man in ein als Anode dienendes Bleigefäss, in welchem sich eine zweckentsprechend gestaltete Bleikathode befindet. Man elektrolysiert bei ca. 0° mit 2,5 A/qdm Anodenfläche. Nach Durchgang einer beliebigen Strommenge unterbricht man den Strom, isolirt das gebildete Pseudotropin und elektrolysiert das zurückgewonnene Tropin von Neuem.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Pa-

tent 115517 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Pseudotropin, darin bestehend, dass man das Tropinon nicht als fertiges Product der elektrolytischen Reduction in saurer Lösung unterwirft, sondern es erst in der zur Elektrolyse benutzten diaphragmenlosen Zelle anodisch aus Tropin erzeugt, wobei auf Grund der ungleichen Oxydationsfähigkeit des Tropins und Pseudotropins das letztere als überwiegendes Endproduct erhalten wird.

### Klasse 38: Holzbearbeitung und -Conservirung.

**Imprägniren von Holz.** (No. 129003. Vom 11. April 1899 ab. Professor Dr. D. H. Straschun in Warschau.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Imprägniren von Holz, dadurch gekennzeichnet, dass das Holz in einem Behälter einer Luftverdünnung ausgesetzt wird, welche eine solche Höhe erreicht (0,01 Atmosphären), dass durch die Luftverdünnung allein die Feuchtigkeit aus den Holzporen entfernt und diese vollständig geöffnet werden, so dass die Imprägnierungsflüssigkeit, allein durch den Atmosphärendruck gleichmässig vertheilt, in sämtliche Poren eingedrückt werden kann.

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

**Herstellung celluloidartiger Massen.** (No. 128956. Vom 21. März 1901 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe Nitrocellulose bekanntlich nicht zu lösen vermögen, zeigen die halogensubstituirten Kohlenwasserstoffe ein gutes Lösungsvermögen für Nitrocellulose, und zwar richtet sich der Grad des Lösungsvermögens dieser Halogenderivate nach der Zahl der eingetretenen Halogenatome. Man hat es demnach vollständig in der Hand, das Lösungsvermögen derartiger Verbindungen im Voraus beliebig abzuändern. Diese Eigenschaften der Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe machen diese zu einem ausgezeichneten Ersatzmittel für den zur Herstellung von Celluloid bisher verwendeten Campher. Diese halogenirten Kohlenwasserstoffe sind aber bezüglich ihrer Eigenschaften dem Campher noch insofern erheblich überlegen, als sie nur geringen Geruch besitzen und man es ausserdem durch Einführung von mehr oder weniger Halogenatomen in der Hand hat, ein weniger oder mehr verbrennliches Celluloid daraus herzustellen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, dass man den zur Herstellung von Celluloid bisher verwendeten Campher ganz oder theilweise durch die Mono- bez. Polyhalogensubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe ersetzt.

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

**Verfahren zur völligen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande.** (No. 127565. Vom 3. Juni 1900

ab. James George Whitlock in Richmond, V. St. A.)

Bei den bisherigen Verfahren zur Gewinnung des Schwefels aus Kiesen wurden dieselben entweder oxydirend geröstet oder man destillirte zunächst den lose gebundenen Schwefel ab und unterwarf den Rückstand ebenfalls einem Röstprocess. Bei diesem Verfahren konnte man selten mehr als 16 Proc. des Schwefels durch Destillation trennen, und es gelang niemals, aus der beim Rösten der zurückbleibenden Schwefelverbindung entstehenden schwefligen Säure den Schwefel in wirtschaftlicher Weise zu gewinnen. Bei vorliegendem Verfahren handelt es sich um ein ausschliessliches Destillationsverfahren, bei welchem also der Schwefel während der ganzen Dauer des Verfahrens als freier Schwefel verbleibt. Dies wird dadurch erreicht, dass man den in der niedrigeren Schwefelungsstufe enthaltenen Schwefel dadurch abtrennt, dass man denselben durch eine geringe Menge Sauerstoff oder Luft in Gegenwart indifferenten Gase, wie beispielsweise Kohlensäure, Stickstoff oder einer Mischung beider, zersetzt, wobei nur das Metall, also beispielsweise das Eisen des Halbschwefeleisens oxydirt wird, während der Schwefel im freien Zustande sich abscheidet. Das in die Retorte 1 (Fig. 1) eingebrachte Schwefelerz wird

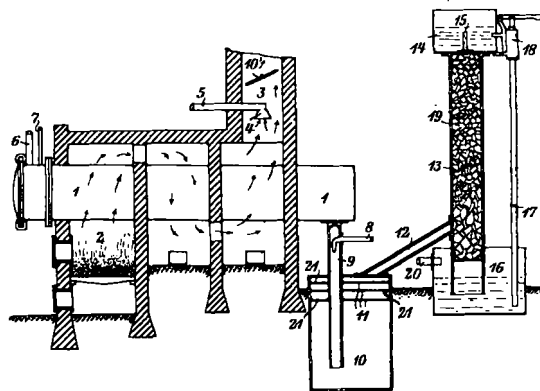


Fig. 1.

durch die Rostfeuerung 2 erhitzt. Sobald die Temperatur des Erzes eine gewisse Höhe erreicht hat, wird der Schwefel abgetrieben und diese Reaction geht so lange vor sich, bis ungefähr die Hälfte des im Erze enthaltenen Schwefels in Freiheit gesetzt ist. Ungefähr wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, lässt man durch das Rohr 6 in die Retorte einen Strom eines der Verbrennung nicht unterhaltenden Gases, z. B. Kohlensäure, Stickstoff oder eines Gemisches beider, eintreten. Diese Gasmischung kann im Falle der Verwendung von Koks als Brennstoff von dem Kamin 3 mittelst des Ableitungsrohres 4, 5 abgezogen werden oder wird ausserhalb der Vorrichtung erzeugt. Man muss eine genügende Menge dieser Gase durch das Rohr 6 zuführen, um die Retorte 1 und die Vorlage 10 vollkommen gefüllt zu erhalten. Ist dies geschehen, so wird durch das Rohr 7 die zur erfolgreichen Ausführung des Verfahrens nöthige kleine Menge Sauerstoff oder Luft eingeführt. Bei Ausführung des Verfahrens im grossen Maassstabe ist es nicht practisch, nur so-

viel Sauerstoff oder Luft zuzulassen, als genau der in der Beschickung enthaltenen Eisenmenge entspricht. Daher wird die Vorlage noch mit einem Scrubber 13 verbunden, welcher gebildete Oxyde des Schwefels zurückhält, deren Entstehung durch einen in das Rohr 12 eingelassenen Hahn beobachtet werden kann. Man kann alsdann die Menge und die Schnelligkeit der Zuströmung des einzulassenden Sauerstoffs oder der Luft danach regeln. Der aus dem Erz in der ersten und zweiten Stufe des Verfahrens abgeschiedene Schwefel befindet sich zum grössten Theil im Zustande feinsten Vertheilung, wodurch das Aufnehmen desselben nur schwierig von Statten geht. Es wird daher durch das Dampfeinströmungsrohr 8 und das Rohr 9 Dampf in die Vorlage 10 eingelassen, wodurch der Schwefel sich rasch zusammenballt und in teigigem oder halbflüssigem Zustande erhalten wird.

**Patentspruch:** Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande, dadurch gekennzeichnet, dass das Erz in einer aus indifferenten Gasen gebildeten Atmosphäre unter Einleiten einer geringen Menge von Sauerstoff, welche nur zur Oxydation des im Erze enthaltenen Metalles dient, einer Destillation unterworfen wird.

**Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind.** (No. 128487. Vom 30. März 1899 ab. Heinrich Brandhorst in Rybnickerhammer b. Rybnick.)

Das Verfahren benutzt die Einwirkung der wässerigen schwefligen Säure auf die kohlensauren Erdalkalien, welche dadurch in schwefligsaure Salze unter Entbindung von Kohlensäure verwandelt werden. Die Erze werden mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure behandelt bez. der gleichzeitigen Einwirkung von Wasser und schwefligen Gasen (z. B. Röstgasen) ausgesetzt. Die Trennung der in schwefligsaure Salze umgewandelten Erdalkalien von den Schwefelmetallen geschieht entweder durch Lösung mittels eines Überschusses

von schwefliger Säure oder durch mechanische Aufbereitung, da die Erdalkalien nach ihrer Umwandlung in schwefligsaure Salze locker und zerreiblich geworden sind. Erstere Arbeitsweise verdient den Vorzug, da hierbei Verluste von Schwefelmetallen ausgeschlossen sind.

**Patentspruch:** Verfahren zur Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelmetalle mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure behandelt werden.

**Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlung.** (No. 128918. Vom 14. September 1900 ab. Henri Albert Cohu in Paris und Edmond Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz.)

**Patentspruch:** Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride von Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Nickel u. s. w. durch Abkühlung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lauge unter stufenweiser Steigerung der Abkühlung mehrmals nach einander ausfrieren lässt, um eine fractionirte Ausscheidung der verschiedenen Stoffe zu bewirken, wobei das Kupfer gegebenenfalls mit dem in dem Verfahren gewonnenen Schwefelwasserstoff gefällt werden kann.

**Klasse 53: Nahrungs- und Genussmittel.**  
**Gewinnung entfärbten Eiweisses.** (No. 129 064; Zusatz zum Patente 128 124<sup>1)</sup>. Vom 7. Februar 1900. Dr. Wilhelm Holtzschmidt in Bonn a. Rh.)

**Patentspruch:** Eine Ausführungsform des durch das Patent 128 124 geschützten Verfahrens zur Gewinnung entfärbten Eiweisses aus hornartig eingetrockneten eiweisshaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz der erweichend und der oxydirend wirkenden Reagentien in kaltem bez. lauwarmem Zustande gleichzeitig erfolgt.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Rentabilität und Neugründungen der chemischen und verwandten Industrien in Russland.

*Btz.* Über die Rentabilität der chemischen und verwandten Industrien in Russland, soweit sie aus den Abschlüssen der Actiengesellschaften zu ersehen ist, giebt nachstehende, aus dem russ. Chemikerkalender 1902 entnommene Zusammenstellung einigen Aufschluss. Von den speciell die chemische Grossindustrie vertretenden Fabriken russischer Unternehmungen sind in dem Berichte 29 Etablissements aufgeführt. Der insgesamt erzielte Reingewinn dieser Fabriken beträgt 2 576 234 Rbl. Im Durchschnitt hatten diese Fabriken 8,8 Proc. Gewinn im Verhältniss zum Grundcapital. Die ausgezahlte Durchschnitts-

dividende beträgt 6,4 Proc. Von den 29 Anlagen zahlten 5 keine Dividende und 4 arbeiteten mit einem Verluste von 65 756 Rbl. Von den letzteren 4 Fabriken arbeiteten 3 im ersten Betriebsjahre. Der erzielte Reingewinn der oben erwähnten Fabriken bewegt sich in folgenden Grenzen: max. 42,9, min. 1,4 Proc. vom Grundcapital; die ausgezahlten Dividenden: max. 12 Proc., min. 1 Proc. Die grössten Dividenden der uns hier interessirenden Fabriken der chemischen Grossindustrie erzielten:

Die Südrussische Gesellschaft für Production und Handel von Soda und anderen chemischen Producten zahlte . . . 12 Proc.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1902, 1603.