

Sulfat umwandelt, und dieser Körper wird am Ende der Röstung, wo die Temperatur besonders hoch ist (über 900° C.), in metallisches Silber, schweflige Säure und Sauerstoff resp. SO_2 zersetzt.

Ein Theil des verflüchtigten Silbers muss sich in den Staubkammern der Röstöfen wiederfinden und in der That wurden in einer Probe 500 g Ag pro Tonne constatirt, obschon das Röstgut nur ungefähr die Hälfte pro Tonne enthielt. Ferner zeigte dieselbe Probe Flugstaub einen Bleigehalt von 25 Proc. (die Rohblende enthielt 9 Proc.), weil sich auch ein kleiner Theil des Bleies verflüchtigt, dessen Grösse noch festzustellen ist.

Bei dieser Gelegenheit mag es mir ge-

stattet sein, darauf hinzuweisen, dass noch manche Vorgänge auf dem Gebiete der Zinkblenderöstung vom chemischen Standpunkte aus zu verfolgen sind, dass insbesondere das Verhalten des Bleies, des Kalks und der Magnesia in Gegenwart von Kieselsäure eingehender studirt werden muss, da der Schwefelgehalt der gerösteten Blende nicht nur einen Einfluss auf das Zinkausbringen hat, sondern auch mit den Bindungsarten von Blei und Silber in den Muffelrückständen (Räumaschen) eng verknüpft ist, wovon jedoch in erster Linie das gute oder schlechte Gelingen ihrer mechanischen Aufbereitung abhängig ist.

Chem. Laboratorium der Sté. an. mét. de Prayon.
März 1902.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemical Society vom 19. März 1902.

Vorsitzender: Prof. E. Reynolds. — F. D. Chattaway liest über Stickstoffchloride mit Propionylgruppen. Anilin und chloresubstituierte Aniline geben leicht Propionylderivate, welche mit einem Überschuss von Hypochlorsäure in substituierte Stickstoffchloride übergehen. Diese Reaction ist eine umkehrbare. Diese Stickstoffchloride zeigen alle dieselben charakteristischen Eigenschaften; die wichtigste davon besteht in der Ersetzbarkeit des Chlors durch Wasserstoff. Wenn letzterer in der p- oder o-Stellung sich befindet, so lagert sich das Stickstoffchlorid leicht um in das isomere substituierte Anilid. Eine grosse Anzahl neuer Verbindungen wurde dargestellt und beschrieben.

J. Wade berichtet über die Constitution der metallischen Cyanide nach ihren synthetischen Umwandlungen: Die Constitution des

Cyanwasserstoffs. — W. N. Hartley hat die Absorptionsspectra metallischer Nitrats gemessen und zwar: 1. bei Anwendung einer Röhre von bestimmter Länge und wechselnder Concentration der Lösung, 2. bei Anwendung einer normalen Lösung und wechselnder Röhrenlänge.

Die folgenden Vorträge werden als gelesen betrachtet: H. M. Dawson und F. E. Grant: Methode zur Bestimmung der Vertheilung einer Base zwischen zwei Säuren. — H. M. Dawson: Über den Molecularcomplex der Essigsäure in Chloroformlösung. — H. M. Dawson und R. Gawler: Über die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung. — A. Lapworth und A. W. Harvey: Derivate von α -Aminocamphoroxim. — E. Divers und M. Ogawa: Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumamidosulfid. A. F.

Patentbericht.

Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Einrichtung zur periodischen Entleerung von Essiggut und Rückgussessig mittels eines einer Gruppe von Essigbildnern gemeinsamen Entleerungsgefässes. (No. 128 954. Vom 14. Juli 1900 ab. Heinrich Frings jun. in Aachen.)

Patentspruch: Einrichtung zur Essigfabrikation, dadurch gekennzeichnet, dass über jedem Essigapparat ein einziges Entleerungsgefäss aufgestellt ist, welches durch das periodische Entleeren zweier für die ganze Gruppe gemeinsamen Heberbehälter abwechselnd und selbstthätig mit Essiggut und Rückgussessig gefüllt wird und alsdann selbstthätig seinen jedesmal wechselnden Inhalt über den Apparat ergiesst.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. (No. 129 226. Vom 20. December 1900 ab. Jules d'Orlowsky und Douschan de Vulitch in Paris.)

Das Wesen der Erfindung besteht darin, die ausserordentliche Menge aufgespeicherter Wärme, welche in Folge der hohen Reactionstemperatur bei der thermischen Reduction eines Oxydes zu dem betreffenden Metall oder Metalloid diesen innewohnt, in der Weise zu benutzen, dass ein geeigneter Kohlenwasserstoff unter Luftabschluss in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird, wobei das flüssige und überhitzte Metall oder Metalloid sich mit dem ausgeschiedenen Kohlenstoff im Entstehungszustande zu Carbid verbindet und wobei sich gleichzeitig das Carbid mit dem überschüssigen Kohlenwasserstoff in

einer Weise sättigt, wie dies durch kein anderes Verfahren erreicht wird. Ein zweckmässiges Kohlenwasserstoffbad für die Herstellung von Carbid bildet eine heisse Mischung von Goudron mit Massut (Rückstände bei der Petroleumdestillation). Die nach diesem Verfahren hergestellten Producte, welche zum Unterschied von den gewöhnlichen Carbiden „Carbonyt“ genannt werden, bilden ein hochwerthiges Product, welchem die Fehler des gewöhnlichen Calciumcarbides nicht anhaften. Dies wird dadurch erreicht, dass alle in den Metall- oder Metalloxyden enthaltenen schädlichen Beimengungen bei der Reduction zu Metall bez. Metalloid in der Schlacke zurückbleiben und die Schmelze nicht mit Kohle oder Koks, sondern mit reinem, aus Kohlenwasserstoffen gebildeten Kohlenstoff zu Carbid vereint wird. Das Carbonyt zerstäubt nicht und verbreitet keinen üblen Geruch durch vorzeitige Zersetzung; es widersteht dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit lange Zeit und ist daher der Selbstzersetzung nicht unterworfen; die Ausbeute an Acetylen ist grösser; alle Gefahren, Vorsichtsmaassregeln und kostspielige Umständlichkeiten, welche mit dem Verpacken, Aufbewahren, Transport und Gebrauche des gewöhnlichen Carbids verbunden sind, werden beim Carbonyt hinfällig.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Metall- und Metalloidcarbiden mittels Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein in geeigneter Weise mit oder ohne Anwendung von Elektrizität aus Metall- bez. Metalloxyd durch Reduction gewonnenes Metall bez. Metalloid im geschmolzenen überhitzten Zustande in ein zweckmässig vorgewärmtes geeignetes Kohlenwasserstoffbad unter Luftabschluss einlaufen lässt, zum Zwecke, einerseits mittels der hohen Temperatur der Schmelze den Kohlenwasserstoff in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zerlegen und den Kohlenstoff mit dem Metall bez. Metalloid zu Carbid zu verbinden und andererseits das gebildete Carbid mit Kohlenwasserstoff zu sättigen, um es gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig zu machen. 2. Betrifft den Apparat.

Darstellung von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe. (No. 129 287. Vom 24. Juli 1900 ab. Jules Adolf Besson in Caen, Calvados.)

Versuche haben ergeben, dass Chloroform in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen wird, wenn man vorchlorirten Alkohol mit Chlorkalk und Alkalien unter Erwärmung behandelt. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Ausbeute an Chloroform und seine Reinheit desto grösser sind, je intensivere Chlorirung der Alkohol (bis zu einem gewissen Grade) erfahren hat. Diese Erscheinung ist mit aller Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass durch Vorchlorirung des Alkohols intermediär Chloral, Chloralhydrat oder Chloralalkoholat oder ein Gemisch dieser Körper erzeugt wird, welche, ohne isolirt zu werden, in Berührung mit Chlorkalk und Alkali Chloroform entstehen lassen. Besonders eignet sich ein mittelst gasförmigen Chlors so weit vorbehandelter und gesättigter Alkohol, dass die Dichte des Chlorirungsproductes möglichst hoch, z. B. 35° Bé. und mehr ist. Zur Durch-

führung des Verfahrens im Grossen und in ununterbrochenem Betriebe wird der als Ausgangsproduct dienende Alkohol in möglichst wasserfreiem Zustande der Einwirkung von gleichfalls möglichst trockenem Chlorgas, und zwar am besten nach dem Gegenstromprincip, so lange ausgesetzt, bis das Chlorirungsproduct eine Dichte von 25 bis 35° Bé. und event. mehr erlangt hat. Dieses Product wird nunmehr der gleichzeitigen Einwirkung von Kalkmilch oder einem anderen Alkali und von Chlorkalkmilch, vortheilhaft nach dem Gegenstromprincip und in erwärmbaren Apparaten, ausgesetzt. Das Endproduct kann nun entweder in einem Condensator aufgefangen oder in geeigneten Vorrichtungen der Rectification durch Schwefelsäure unterworfen werden.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe, dadurch gekennzeichnet, dass mit Chlor behandelter Alkohol der gleichzeitigen Einwirkung von Chlorkalk und Alkalien unter Erwärmen und nach dem Gegenstromprincip unterworfen wird. 2. Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Chlorkalk und Alkalien zu behandelnde Alkohol vorher unter Benutzung des Gegenstromprincipes und unter Erwärmen möglichst vollkommen mit Chlor gesättigt wird. 3. u. 4. Betreffen die Apparatur.

Herstellung dialkylierter Amide der Isovaleriansäure und der α -Bromisovaleriansäure. (No. 129 967. Vom 21. Februar 1901 ab. Dr. Arthur Liebrecht in Frankfurt a. M.)

Im Gegensatz zu dem wenig wirksamen Valeramid und Isovaleramid zeigen die dialkylierten Derivate des Isovaleramids und α -Bromisovaleramids eine starke pharmakologische Wirkung, welche diese Substanzen therapeutisch werthvoll macht. Therapeutisch verwendbar erscheinen die neuen Producte wegen ihrer Wirkung auf die Psyche, das Centralnervensystem und vor Allem auf die Vasoconstrictoren. Die Herstellung dieser Producte geschieht in der Weise, dass man Isovaleriansäure oder deren Derivate, nämlich Anhydrid, Ester, Amid, Säurechlorid und α -Bromisovalerylbromid mit secundären Aminen behandelt. An Stelle der Isovaleriansäure kann auch die gewöhnliche officinelle Baldriansäure verwendet werden, deren Hauptbestandtheil die Isovaleriansäure ausmacht.

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung dialkylierter Amide der Isovaleriansäure und der α -Bromisovaleriansäure, darin bestehend, dass man Isovaleriansäure (oder officinelle Baldriansäure) und deren Derivate, nämlich das Anhydrid, Säurechlorid, Amid und Ester, oder α -Bromisovalerylbromid mit secundären aliphatischen Aminen behandelt.

Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe. (No. 129 418; Zusatz zum Patente 129 417¹⁾ vom 12. August 1900. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 315.

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 129 417 zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten symmetrischen Thioharnstoffsulfosäuren hier die unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäuren, in welchen keine der Hydroxylgruppen in Ortho- oder Peristellung zu dem Thioharnstoffrest steht, mit Ammoniak, fetten oder aromatischen primären Amidverbindungen unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln condensirt.

Darstellung von Mononitrodihydrophenanthren. (No. 129 990. Vom 2. Juni 1901 ab. Dr. Julius Schmidt in Stuttgart.)

Verflüssigt man die rothbraunen Gase, die sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure oder mit Stärke entwickeln, ohne vorheriges Trocknen durch Abkühlen und bringt die so erhaltene Flüssigkeit auf Phenanthren ohne Lösungsmittel zur Einwirkung, so addirt sich an das Phenanthren 1 Mol. HNO_3 und man erhält in glatter Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{HNO}_3$. Sie wird als „Mononitrodihydrophenanthren“ bezeichnet. Dasselbe löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther, schwerer in kaltem Äther, Eisessig, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol. Das Mononitrodihydrophenanthren soll als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Phenanthren-derivate dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Mononitrodihydrophenanthren, darin bestehend, dass man Phenanthren bei Abwesenheit von Lösungsmitteln mit flüssiger, salpetriger Säure zusammenbringt.

Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloide. (No. 129 452; Zusatz zum Patente 128 116¹⁾ vom 25. September 1900 ab. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Gemäss Patent 128 116 stellt man Acidylderivate der Chinaalkaloide dadurch her, dass man auf die Chinaalkaloide die Alphytester organischer Säuren mit Ausnahme der Phenolcarbonate einwirken lässt. Es ist nun auch möglich, statt der reinen Alkaloide deren Salze, welche leichter zugänglich sind, zu verwenden. Zu diesem Behufe verfährt man beispielsweise derart, dass man 36,05 kg wasserfreies oder 39,65 kg wasserhaltiges Chininmonochlorhydrat mit 21,4 kg oder einen Überschuss von Salol mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Benzol zerrieben und die Base der benzolischen Lösung durch eine verdünnte Säure entzogen. Durch Zusatz eines Alkalis wird das Salicylchinin aus der sauren Lösung gefällt und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 128 116 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloide, dadurch gekennzeichnet, dass man statt der freien Chinaalkaloide deren Salze verwendet.

Klasse 48: Metallbearbeitung, chemische.

Herstellung von Hohlkörpern und hohlwandigen Gegenständen aus Metall, Glas oder Porzellan unter Verwendung zerstörbarer Kernformen. (No. 128 768. Vom 27. Februar 1901 ab. Kaspar Ruegg in Zürich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern und hohlwandigen Gegenständen aus Metall, Glas oder Porzellan unter Verwendung zerstörbarer Kernformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kernform aus Aluminium angefertigt und nach Herstellung des Gegenstandes durch Einbringen heisser verdünnter Sublimatlösung, welche mit Chlorzink versetzt und etwas angesäuert ist, aufgelöst und so entfernt wird.

Klasse 78: Sprengstoffe, sowie Sprengen mittels Explosivstoffen, Zündwaarenherstellung.

Herstellung von kopflosen Zündhölzern. (No. 129 327. Vom 23. März 1901 ab. Paul Stricker in Kopenhagen.)

Die zur Herstellung sog. kopfloser Zündhölzer benutzten Salze sind in Wasser leicht löslich und können, wenn die Hölzer nachher der Feuchtigkeit ausgesetzt werden sollten, sich über eine längere Strecke des porösen Materials, aus welchem die Drähte gemacht sind, ausbreiten. Dies hat zur Folge, dass die Enden der Zündhölzer, die durch Anreiben an einer Reibfläche zur Entzündung gebracht werden sollen, einen Verlust an Zündstoffen erleiden, was das Abreiben erschwert oder verhindert. Den Gegenstand der Erfindung bildet die Anwendung eines solchen Stoffes, der leicht, z. B. dadurch, dass man das Lösungsmittel der Lösung des Stoffes verdampft und den Stoff schwach erhitzt, derart verändert wird, dass er in einen unlöslichen Zustand übergeht oder einen unlöslichen Stoff von sonst entsprechenden Eigenschaften hinterlässt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung kopfloser Zündhölzer, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Cupritetrammoniumchlorat imprägnirten Hölzer nach der Imprägnirung schwach erhitzt werden, zum Zweck, das Cupritetrammoniumchlorat in die entsprechende unlösliche Cupridiaminverbindung überzuführen.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Herstellung von Rohzucker ohne Nachproducte durch Kornkochung, Einwerfen und Zurückführung. (No. 129 685. Vom 18. Februar 1900 ab. S. Duffner in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Rohzucker unter schliesslicher Gewinnung von lediglich erstem Product und Melasse, dadurch gekennzeichnet, dass man den Zucker aus der Füllmasse 3 zur Kornkochung auf Füllmasse 2 benutzt und das aus letzterer ausgewaschene Krystall nach dem Maass seiner Production in die zweite Saturation einführt. 2. Das in Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren in der Weise ausgeführt,

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 184.

dass Zucker 3 in Füllmasse 2 eingeführt, der abgeschleuderte Zucker mit Ablauf vom ersten Product gedeckt und der Decksyrup mit zur Verkochung auf Füllmasse 2 benutzt wird, aus welcher der so gewonnene Zucker in die zweite Saturation übergeführt wird.

Verfahren zur Krystallisation in Bewegung, besonders von Abläufen der Zuckerfabrikation mittels einer Pumpe. (No. 129 376. Vom 4. Juli 1901 ab. Otto Limpricht in Schwanebeck und Maschinenbau-Actien-Gesellschaft vorm. Gebr. Forstreuter in Oschersleben.)

Es ist bekannt, das Auskrystallisiren von gesättigten Lösungen, insbesondere von Zuckersäften, durch mechanisches Bewegen derselben zu bewirken. Gemäss vorliegender Erfindung wird dieser Zweck dadurch erreicht, dass man die eingekochte Füllmasse zur Beförderung der Kornbildung bei beginnender Krystallisation durch eine Pumpe aus den Behältern absaugt und über Vertheilungsbleche wieder in dieselben Behälter zurückfliessen lässt, wodurch eine starke Bewegung der gebildeten Krystalle in dem Syrup erfolgt und ein Wachsen des Kornes hervorgerufen wird. Diese Operation lässt man zweckmässig bis zur gleichmässigen Kornbildung andauern und kann sie in bestimmten Zeitabschnitten wiederholen.

Patentsanspruch: Verfahren zur Krystallisation in Bewegung von Lösungen, insbesondere von Abläufen der Zuckerfabrikation, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu krystallisirende Masse mittels einer Pumpe aus einem Behälter absaugt

und über Vertheilungsbleche in denselben Behälter zurückbefördert, wodurch eine lebhafte Bewegung und ein Wachsen der gebildeten Krystalle in der Masse hervorgerufen wird.

Behandlung von Grünsyrup bei der Zuckerraffination unter Krystallisation und Filtration. (No. 129 758. Vom 3. Januar 1901 ab. Prudent Druelle in Francière (Frankr.))

Nach dem Ausschleudern des Grünsyrups finden sich in diesem noch feine Zuckerkörnchen vor, welche das Sieb der Centrifuge passirt haben. Im Anspruch ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem diese Körner wiedergewonnen werden können.

Patentsanspruch: Verfahren zur Behandlung von Grünsyrup bei der Zuckerraffination, darin bestehend, dass man den vom ersten Product ablaufenden, noch gewisse Mengen feinen Kornes enthaltenden Syrup, ohne ihn einzukochen, direct im Maischapparat umrührt, wobei man die Temperatur so weit herabgehen lässt, bis die zur Weiterverarbeitung erforderliche Übersättigung erreicht ist, und dann den Zucker in Filterpressen oder dergl. abscheidet, um ihn hierauf entweder in der Presse oder in Maischgefässen durch Saft aufzulösen, worauf der erhaltene Syrup mit dem ersten Product verarbeitet wird, während der in der Filterpresse abgeschiedene Syrup nach nochmaliger Übersättigung wieder im Maischapparat umgerührt werden kann, um eine erschöpfte Melasse zu erhalten.

Bücherbesprechungen.

Schmidt, Geh. Regierungsrath Professor Dr. Ernst. Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. Zweiter Band: **Organische Chemie,** vierte vermehrte Aufl. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901.

In pharmaceutischen Fachkreisen ist der „grosse Schmidt“ so bekannt, dass es dort einer besonderen Empfehlung dieses vortrefflichen Werkes nicht bedarf. Dasselbe dürfte wohl in den meisten Apotheken anzutreffen sein und die Mehrzahl der Fachgenossen hat es entweder beim Studium oder später in der Praxis als zuverlässigen Rathgeber kennen und schätzen gelernt.

Für den Leserkreis des Organs des Vereins deutscher Chemiker dürften wohl einige weitere Ausführungen am Platze sein.

Wie in den früheren Auflagen, so enthält auch die vorliegende vierte einen allgemeinen und einen speciellen Theil. In ersterem finden sich nach kurzer Einleitung die analytischen, präparativen und physikalischen Arbeitsmethoden, deren sich der Organiker bedient, aneinandergesetzt und die dazu nöthigen Apparate vielfach durch deutliche Illustrationen erläutert.

Hieran schliesst sich, der geschichtlichen Entwicklung folgend, eine Besprechung der verschiedenen Theorien bis hinauf zu der in neuerer Zeit viel studirten Stereoisomerie, in der den breitesten

Raum die Ausführungen über die Structurverhältnisse organischer Verbindungen einnehmen, wie es in der Natur der Sache liegt. Unter den physikalischen Methoden ist vor Allem des optischen Verhaltens, der Schmelz- und Siedemethoden gedacht worden, nebenbei auch der elektrischen Leitfähigkeit und der thermochemischen Beziehungen (Verbrennungswärme, Verbindungswärme).

Im speciellen Theil findet sich die ausserordentliche Fülle des den Pharmaceuten nur irgendwie interessirenden Stoffes untergebracht. So gross ist der Reichthum der aufgeführten Dinge, dass man über Alles, was nur einigermaassen auf dem Gebiete der pharmaceutischen Chemie als Thatsache erkannt worden ist, Belehrung finden wird. Selbst viele „neuere Arzneimittel“, welche vielfach nur ein Dasein als „Eintagsfliegen“ finden dürften, sind in dem umfangreichen Bande aufgenommen. Neben der Beschreibung und Charakteristik der einzelnen chemischen Verbindungen und Stoffe sind ganz besonders auch die Herstellungsverfahren und Vorschriften für die Prüfung derselben in Anlehnung an die Angaben der 1901 erschienenen neuen (4.) Auflage des deutschen Arzneibuchs angegeben worden.

In der Unterbringung des Stoffes hält sich Verf. ganz im Rahmen des in den Lehrbüchern gewöhnlich benützten Systems.