

nur nicht in der Zeit. Die Erfindung der Bronze ist doch nicht an die assyrische Urbevölkerung gebunden, zumal die vorliegenden ältesten Funde, wie gesagt, erst von rund 2900 vor Chr. stammen. Die Begründung seiner Ansicht, die Neumann Seite 511 links unten gibt, hält sich den folgenden Analysen gegenüber, auf die mich Herr Dr. Esch-Berlin gütigst aufmerksam gemacht hat, nicht aufrecht. Neumann sagt nämlich 1902 S. 511 rechts Mitte, zur Herstellung von Bronze seien „Zinn oder Zinnerze unumgänglich nötig“ gewesen. Dies beruht insofern auf einem Irrtum, als in zahlreichen antiken Bronzen des Orients Arsen und anderes die Stelle des Zinns vertritt und dieses noch nicht einmal in Spuren vorhanden ist. S. Verh. d. Berl. Anthropol. Ges. Sitzung v. 21. März 1891 S. 355 ff. Dieses Resultat führt zu dem Schlusse, daß die einzelnen nationalen Bezeichnungen für „Bronze“ mithin nicht immer für die Gleichsetzung mit der Kupferzinnlegierung in den betr. Ländern bürgen, ein Moment, das die Schwierigkeit erhöht, eine Urgeschichte der Bronze zu schreiben. Die Analysen assyrischer Bronzen im besonderen haben beinahe durchweg eine der klassischen Bronze entsprechende Mischung ergeben, in der Zinn zu 9,78—11,33 Proz. vertreten gewesen ist. S. dies. Verhandlungen S. 358 unten. Diese Tatsache ergibt sich als einer der wichtigsten

Stützpunkte für die alte Tradition der griechischen Welt, daß die Bronze asiatischer Herkunft sei. Und zwar kann die Ansicht, daß die alten Semiten Westasiens die mutmaßlichen Erfinder gewesen sind, aus den erwähnten Gründen zur Zeit kaum durch eine bessere ersetzt werden, zumal von den alten Völkern nur die Assyrer ein besonderes Zeichen für „Bronze“ d. h. hier Zinnbronze gehabt haben, worauf auch Neumann 1902 S. 511 aufmerksam macht.

Wenn seine Bemerkung ebendasselbst (leider ohne Quellenangabe), wonach „altindische Schriften angeben, daß Bronze aus westlichen Ländern eingeführt wurde“, richtig ist, so würde diese Tatsache unsere Annahme unterstützen, vorausgesetzt, daß die Sanskritbezeichnung für „Bronze“ auch wirklich unserer „Zinnbronze“ gleichzusetzen ist. Ich habe dies trotz Bemühungen zur Zeit nicht festzustellen vermocht.

Dies zum Inhalte von Neumanns Polemik. Neumann beachtet nicht, daß es in wissenschaftlichen Fragen wie der vorliegenden verschiedene Meinungen giebt, die alle ihre Existenzberechtigung haben. Jedenfalls bin ich persönlich in meiner Ansicht über die Natur des klassischen *δρείχαλκος*, die ich 1901 S. 1297 ff. hier dargelegt habe, durch Neumanns Polemiken gekräftigt worden. Ich überlasse die Feststellung des Resultates unserer Auseinandersetzungen einer unparteiischen Kritik.

## Patentbericht.

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

**Klären von Wein und Spirituosen mittels Zinkvitriols und Blutlaugensalzes.** (No. 138 062. Vom 1. März 1901 ab. Firma C. A. Heins in Kopenhagen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Klären von Wein und Spirituosen, darin bestehend, daß der zu klärenden Flüssigkeit Zinkvitriol und Blutlaugensalz in wäßrigen Lösungen nach einander in äquivalenten, zur Ausfällung des ganzen Zinkzusatzes als Cyaneisenzink erforderlichen Mengen zugesetzt wird.

### Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

**Verfahren, Wolle für die Aufnahme von Farbstoffen unempfindlich zu machen, besonders für Zwecke der Buntfärberei und Melangenfärberei.** (No. 137 947. Vom 20. Oktober 1900 ab. Max Becke und Dr. A. Beil in Höchst a. M.)

Es wurde gefunden, daß Wolle, welche zuerst in einem kochenden Bade mit Gerbstoffen und dann in demselben oder in einem gleichfalls heißen zweiten Bade mit gewissen Metallsalzen behandelt wurde, die Fähigkeit, Farbstoffe — soweit solche nicht durch Gerbstoff fixierbar sind — aufzunehmen, zum allergrößten Teil eingebüßt hat. Der Grad der Einbuße an Aufnahmefähigkeit für die

Farbstoffe ist von der Menge des auf der Faser fixierten Tannins abhängig. Von den Metallsalzen, welche zur Fixierung des Gerbstoffes dienen, sind Antimonsalze und Chromsalze am geeignetsten. Das Verfahren kann auf die Wollfaser in jedem Stadium der Fabrikation von der losen Wolle angefangen bis zur fertigen Stückware in Anwendung gebracht werden, und zwar sowohl im Wege des Ankochens, des Klotzens als auch des Aufdrucks der Gerbstoffe.

**Patentanspruch:** Verfahren, Wolle für die Aufnahme von Farbstoffen schwer- bez. unempfindlich zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man Gerbstoffe in Verbindung mit Metallsalzen auf der Wolle niederschlägt.

**Herstellung von Türkischrot oder Türkischrosa.** (No. 138 391. Vom 4. Oktober 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Türkischrot oder Türkischrosa, dadurch gekennzeichnet, daß man die in üblicher Weise geölte und getrocknete Ware durch Erwärmen in verhältnismäßig verdünnten Lösungen von geeigneten Tonerdesalzen, welche hierbei an und für sich nicht dissoziieren, aber ihren Gehalt an Tonerdehydrat gleichmäßig und vollständig an die Faser abgeben, mit Tonerdehydrat beizt. 2. In besonderer Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung von Lösungen ameisensaurer, essigsaurer, milchsaurer,

phthalsaurer, rhodanwasserstoffsaurer Tonerde, Aluminiumsulfid, mit oder ohne Zusatz von Kalksalzen und freier Ameisen-, Essig- oder Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure.

## Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

### Darstellung von Sulfurylchlorid. (No. 138531.)

Vom 23. Mai 1901 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.) Es wurde gefunden, daß die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Chlor einen fast momentanen und quantitativen Verlauf nimmt, wenn man die beiden Komponenten in flüssiger Form in Gegenwart von ihre Vereinigung in Gasform vermittelnden Substanzen, wie Kampfer, Eisessig, Ameisensäure u. s. w. auf einander einwirken läßt. Das Verfahren bietet den technisch großen Vorteil, daß man von vornherein den Kampfer statt nur in der Hälfte seines Gewichtes in der ungefähr 20- bis 30-fachen Menge flüssigen Schwefeldioxyds auflösen kann, daß fernerhin Verluste unmöglich sind und daß die Reaktion in viel kürzerer Zeit als bei einer Operation mit noch dazu schwer zu messenden Gasen zu Ende geführt werden kann.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Sulfurylchlorid, darin bestehend, daß man flüssiges Schwefligsäureanhydrid und flüssiges Chlor in Gegenwart von die Vereinigung beider Verbindungen in Gasform vermittelnden Substanzen auf einander einwirken läßt.

### Darstellung von Phosphoroxychlorid. (No. 138392. Vom 16. August 1901 ab. Dr. G. Erdmann in Opladen, Rhld.)

Es wurde gefunden, daß man durch Leiten von Chlor über ein erhitztes Gemisch von Kohle und einem Metaphosphat Phosphoroxychlorid erhält. Man bereitet sich z. B. in der bei der Darstellung von Phosphor üblichen Weise eine Kohle enthaltende Schmelze von Calciummetaphosphat. Dieselbe wird zerkleinert und in einem geeigneten Apparat, welcher mit Kühler und Vorlage versehen ist, schwach geglüht. Gleichzeitig wird ein Strom trockenen Chlors eingeleitet. Als bald sammelt sich in der Vorlage Phosphoroxychlorid an. Die technischen Vorteile vorliegender Erfindung bestehen darin, daß einmal die Apparatur eine einfachere sein kann, indem nur ein Gas eingeführt zu werden braucht. Ferner tritt eine bedeutende Ersparnis an Chlor ein, indem gegenüber dem Triphosphat zwei Drittel Calcium weniger in Chlorcalcium überzuführen sind.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Phosphoroxychlorid durch Überleiten von Chlor über ein erhitztes Gemisch von Kohle mit einem Metaphosphat.

### Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten.

(No. 138315. Vom 20. Oktober 1900 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Die seither dargestellten Hydrosulfitpräparate, insbesondere die Alkalihydrosulfite, und zwar selbst die nach dem Verfahren des Patentes 133040 durch Waschen mit Aceton, Alkohol und Äther

in trockenem Zustand isolierten festen Salze haben noch nicht diejenige Haltbarkeit, wie sie für manche Zwecke, z. B. für den Export erforderlich ist. Die Hydrosulfite werden nämlich nicht nur, wie bekannt, durch Oxydation leicht verändert, sondern es hat sich auch gezeigt, daß sie selbst in der oben erwähnten trockenen Form und bei Luftabschluß durch innere Umlagerung leicht in für Reduktionszwecke wertlose Salze, zumal Thiosulfat und Pyrosulfit, übergeführt werden. Dieser Übelstand wird durch das vorliegende Verfahren beseitigt.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß die aus ihren Lösungen ausgefallenen oder ausgesalzten Hydrosulfite nach (dem Abpressen bez.) Absaugen direkt (oder erst nach Verdrängung der Mutterlauge durch mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, z. B. Alkohole, Ketone und event. Nachwaschung mit Äther u. s. w. entweder a) im Vakuum über Wasser entziehenden Mitteln von dem anhaftenden Wasser (bez. Waschmittel befreit sowie völlig wasserfrei gemacht werden und nach Erreichung dieses Zustandes das Vakuum durch Einströmenlassen von inerten Gasen, welche keinen freien Sauerstoff enthalten, aufgehoben wird, oder daß dieselben b) in der noch mutterlauge- oder waschmittelfeuchten Form in einem Strom von trockenen inerten Gasen, welche keinen freien Sauerstoff enthalten, bis zum Verluste des Kristallwassers getrocknet werden.

### Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten.

(No. 138093. Vom 20. Oktober 1900 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Haltbarmachen von festen Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß die aus ihren Lösungen abgeschiedenen festen Salze durch Waschen mittels mit Wasser mischbarer Flüssigkeiten, z. B. Alkoholen, Ketonen u. s. w., zunächst von ihren Mutterlauge befreit werden und darauf mit diesen möglichst wasserfreien Flüssigkeiten oder mit anderen mit diesen wieder mischbaren Flüssigkeiten, welche die Produkte der inneren Zersetzung der Hydrosulfite, vor allem Thiosulfate, nicht merklich lösen (z. B. Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin u. s. w.), benetzt bez. zu einer Paste angeteigt werden.

### Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. (No. 138441; Zusatz zum Patente 117949<sup>1)</sup> vom 3. November 1899.

Friedrich Darmstädter in Darmstadt.)

In dem Patent 117949 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Oxydation saurer Chromoxydsalzlösungen beschrieben, bei dem die infolge der Stromwirkung auftretenden schädlichen Konzentrationsänderungen zwischen Anoden- und Kathodenlauge durch die entgegengesetzt gerichteten Wirkungen der Hydrodiffusion wieder ausgeglichen werden sollen. Als Mittel zur Erreichung dieses Zwecks ist dort in erster Linie eine geeignete

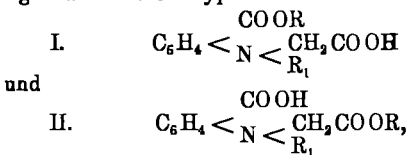
<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 232.

Regulierung der Stromdichte angegeben. Besser und rascher aber kommt man zum Ziel, wenn man den Strom zeitweilig ganz ausschaltet und während der entsprechenden Zeit die Diffusion allein zur Wirkung kommen läßt.

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens nach Patent 117 949, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Beförderung der ausgleichenden Wirkungen der Hydrodiffusion den Strom zeitweilig ganz abstellt.

**Darstellung von Acidyl-phenylglycin-o-carbonestersäuren.** (No. 188 207. Vom 26. Mai 1902 ab. Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft in Radebeul b. Dresden.)

Nach vorliegendem Verfahren erhält man die als Zwischenprodukte für die Indigofabrikation wichtigen Stoffe vom Typus



worin R Alkyl, R<sub>1</sub> eine von den Fettsäureradikalen verschiedene Acidylgruppe bedeutet.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Urethane, Benzoyl- und Nitrosoderivate der Phenylglycin-o-carbonestersäuren, darin bestehend, daß die Phenylglycin-o-carbonestersäuren mit Chlorameisensäureester oder Benzoylchlorid oder salptryger Säure behandelt werden.

**Darstellung von Cyclogeraniol aus Geraniol.** (No. 138 141; Zusatz zum Patente 75 062 vom 8. September 1893. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H. in Holzminden.)

Nach Patentschrift 75 062 erfolgt die Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe in Isomere mit Hilfe von Säuren oder analogen Kondensationsmitteln. Es ist nun gefunden worden, daß man das Geraniol durch die in der Patentschrift 75 062 angegebenen Mittel in Cyclogeraniol verwandeln kann, wenn man in derselben Weise, wie beim Citral, die CH<sub>2</sub>-OH-Gruppe vor dem Angriff der Säuren schützt und aus den umgelagerten Derivaten des Geraniols das Cyclogeraniol abspaltet. So eignen sich die Ester des Geraniols vorzüglich zur Umwandlung in cyklische Isomere nach dem Verfahren des Patents 75 062. Durch Verseifen erhält man aus ihnen dann das Cyclogeraniol.

**Patentanspruch:** Ausführungsform des durch Patent 75 062 geschützten Verfahrens in seiner Anwendung auf die Umwandlung von Geraniol in Cyclogeraniol, darin bestehend, daß man die Ester des Geraniols der Einwirkung konzentrierter Säuren unterwirft und aus den cyklischen Reaktionsprodukten das Cyclogeraniol abspaltet.

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

**Verfahren der Antimonlaugerei mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder**

**Magnesiums.** (No. 138 198. Vom 22. Juni 1901 ab. Jarig Philippus van der Ploeg im Haag, Niederlande.)

Die Erfindung besteht darin, daß zunächst pulverisierter ungelöschter Kalk mit dem fein gemahlzen Antimonerz gemischt wird, oder daß der Kalk mit dem antimonhaltigen Stoff zusammen pulverisiert wird. Zu dieser Mischung wird in beiden Fällen ein Monosulfid oder Polysulfid von Calcium oder Magnesium in Verhältnissen, die sich nach dem Prozentgehalt des Erzes an Antimon und der Art der Antimonverbindungen richten, zugesetzt. Wird noch Wasser hinzugefügt, so bilden sich lösliche Doppelsulfide von Antimon und Calcium oder Magnesium, wodurch alles in den Erzen enthaltene Antimon gelöst wird, welches darauf abgelassen und von den Rückständen ausgewaschen wird. Letztere enthalten alle anderen Metalle, Silikate und Erden, die nun frei von Antimon sind. Der Zusatz von Wasser kann vor oder nach dem Vermischen mit den Calcium- oder Magnesiumsulfiden erfolgen, ohne daß hierdurch die Wirkung des Verfahrens geschädigt wird.

**Patentanspruch:** Verfahren der Antimonlaugerei mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums oder Magnesiums, dadurch gekennzeichnet, daß die Erze zwecks völliger Abscheidung des Antimons mit ungelöschtem Kalk vermischt werden.

#### Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

**Herstellung löslicher Stärke mittels flüchtiger organischer Säure.** (No. 137 330.

Vom 21. Juni 1901 ab. Ernst Robert Louis Blumer in Zwickau i. S.)

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise: Ein mit Rührwerk und Destillierhaube versehener doppelwandiger Kessel wird mit der aufzuschließenden Stärke beschickt und unter Umrühren so viel von einer ungefähr 10-proz. wässrigen Lösung einer flüchtigen organischen Säure (Ameisensäure, Essigsäure oder dergl.) in feiner Verteilung zugesetzt, daß 1 Proz. Säure vom Gewicht der angewendeten Stärke vorhanden ist. Unter allmählich steigender Temperatur quillt die Stärke stark auf. Die Stärke wird dann 2 Stunden lang auf 90 bis 100° C. gehalten, während welcher Zeit saure Wasserdämpfe aus der Stärke entweichen, welche kondensiert und wieder zu einem neuen Ansatz verwendet werden. Im weiteren Verlauf des Prozesses, d. h. während einer Dauer von 4 Stunden, wird die Temperatur gleichbleibend auf 115° C. gehalten. Die Aufschließung ist hierauf unter fortwährendem Umrühren so weit beendet, daß man durch Erwärmen einer Probe des Produktes mit Wasser auf 60 bis 70° C. eine dickliche, aber völlig klare Lösung erhält, welche mit Jodlösung noch die unveränderte Stärke-reaktion gibt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß Stärke mit einer geringen Menge, etwa 1 Proz., einer flüchtigen organischen Säure allmählich während einer Zeitdauer von 5 bis 6 Stunden auf 115° C. erhitzt und dann durch Abdestillieren die über-schüssige Säure entfernt wird.