

Der zweiterwähnte Umstand wird dadurch aufgeklärt, daß Stickstoffbestimmung und Tannatfällung nicht, wie irrtümlich angegeben, in je 20 ccm, sondern durchwegs, wie auf S. 485 vorgeschrieben, in je 10 ccm der auf 500 ccm gelösten 10 g Leim durchgeführt wurden. Der untersuchte Lederleim enthält demnach 75,92 Proz., der Knochenleim 67,14 Proz. Glutin.

Daß bei der größten Sorgfalt, besonders bei größeren Zahlenreihen, einzelne störende Fehler unterlaufen können, ist eine Tatsache, die Herr Dr. Kißling umso eher zugestehen wird, als sich in seinen eigenen Berechnungen ein kleiner Fehler vorfindet. Würden nämlich wirklich für 0,4 g der Leimprobe 0,10900 g

Tannin verbraucht, so enthielte dieselbe nicht 38,59, sondern 37,96 Proz. Glutin.

Die angeführten Einwände scheinen mir nicht völlig den Vorwurf zu rechtfertigen, daß meine beiden Abhandlungen „ziemlich reich an Fehlern zu sein scheinen etc.“

Endlich bemerke ich, daß die nicht zitierten Arbeiten Dr. Kißlings, soweit mir bekannt, vorzugsweise physikalische Kriterien zur Beurteilung des Werts von Leimsorten heranziehen. Da ich nun überhaupt nur die „chemischen Methoden“ erwähnt habe, konnten nur jene Arbeiten Dr. Kißlings zitiert werden, die diesbezüglich in den Rahmen der Arbeit fielen.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Elektrolytische Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen.** (No. 141 372. Vom 14. März 1902 ab. Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg.)

Elektrolysiert man Alkalichloridlösungen mit Zusatz von Calciumverbindungen, zum Zwecke, Hypochloritlösungen zu erhalten, so können Konzentrationen an wirksamem Chlor bis 15 g im Liter aus 10-proz. Salzlösung bei 30° Temperatur erhalten werden. Höhere Konzentrationen sind praktisch nicht mehr erreichbar. Wesentlich günstiger stellen sich die Ergebnisse, sobald der Lösung außer Calciumverbindungen oder Verbindungen der anderen Erdalkalimetalle geringe Mengen Harzlösungen zugesetzt werden. Es lassen sich dann ohne weiteres aus 10-proz. Salzlösung Chlorkonzentrationen von 33½ g aktivem Chlor im Liter erzielen. Während nach den besten bisher bekannten Verfahren (siehe Förster Zeitschr. f. Elektrochemie VIII, Heft 1) aus 10-proz. Lösung bei 14° C. mit Chromatzusatz maximal 23 g Chlor im Liter erreicht werden konnten, und aus konzentrierter Salzlösung maximal 38,5 g im Liter, erzielt man nach dem vorliegenden Verfahren bei 35 bis 40° C. aus 10-proz. Salzlösung 33,5 g Chlor im Liter und aus konzentrierter Lösung 45,6 g Chlor im Liter. Zur Herstellung von Chloraten wird bei vorliegendem Verfahren nur die Temperatur erhöht, also in heißer Lösung elektrolysiert. Die Wirkung des Harzzusatzes dürfte darauf beruhen, daß durch sekundäre Reaktion des an der Kathode entstehenden Erdalkalihydroxydes auf die in geringem Grade lösliche Harzverbindung an der Kathode ein festhaftender Überzug eines harzsauren Erdalkalis gebildet wird, der die Reduktionswirkung hindert. Jedenfalls genügen zum Eintritt der behaupteten Wirkung schon geringe Mengen des Harzes in der kathodischen Erdalkalihydroxydschicht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen,

insbesondere von Hypochloritlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringen Mengen Harzen oder Harzlösungen ausgeführt wird, zum Zweck, hochkonzentrierte Chlorsauerstofflösungen zu erzielen.

**Darstellung von Hydrosulfiten.** (No. 141 452.

Vom 21. Mai 1902 ab. Peter Spence & Sons Ltd. und Dr. E. Knecht in Manchester.)

Gemäß vorliegender Erfindung wird zur Herstellung von Hydrosulfiten ein Salz des Titansesquioxids ( $Ti_2O_3$ ), zweckmäßig das elektrolytisch gewonnene Titansesquichlorid, benutzt. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß wenn schweflige Säure oder ein saures schwefligsaures Salz mit einem Salz des Titansesquioxids in wässriger Lösung zusammengebracht wird, die Flüssigkeit infolge der Bildung von hydroschwefliger Säure sich sofort orange bis braun färbt; nach kurzer Zeit zerfällt aber letztere, indem sich Schwefel aus der Lösung ausscheidet und die orange bis braune Färbung verschwindet. Wenn die Reaktion aber so geleitet wird, daß die durch Vermischen der beiden Reagentien enthaltenden Flüssigkeiten resultierende Lösung der hydroschwefligen Säure sofort in eine Lösung von Ätznatron eingetragen wird, so wird die instabile hydroschweflige Säure in das verhältnismäßig stabile Natriumsalz übergeführt, während zugleich das Titan als Oxydhydrat ausgefällt wird.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß schweflige Säure oder ein saures Salz der schwefligen Säure in wässriger Lösung mit einem Salze des Titansesquioxids zusammengebracht und die resultierende Flüssigkeit zwecks sofortiger Umwandlung der entstandenen hydroschwefligen Säure in ein beständiges Salz sofort mit Alkali neutralisiert oder alkalisch gemacht wird, wobei unter Verwendung von Titansesquichlorid dieses durch Elektrolyse zu wiederholter Verwendung regeneriert werden kann.

**Darstellung von Phtalsäure und Benzoëssäure.**  
(No. 140 999; Zusatz zum Patente 138 790<sup>1)</sup>  
vom 24. November 1900. Baseler Chemische Fabrik in Basel.)

In Patent 138 790 und in dem ersten Zusatz (Patent 139 956)<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß Naphtole beim Erhitzen mit Alkalien oder Alkalilaugen und oxydierend wirkenden Metalloxyden bis zu Phtalsäure oxydiert werden können. Es wurde nun gefunden, daß nicht nur die Naphtole, sondern auch andere Substitutionsprodukte des Naphtalins, wie Nitronaphtalin, Naphtylamin, Naphtalinsulfosäuren, ferner die substituierten Naphtole, wie Nitrosonaphtole, Nitronaphtole, Naphtolsulfosäuren u. s. w., beim Erhitzen mit Alkalien oder Alkalilaugen und oxydierend wirkenden Metalloxyden bis zu Phtalsäure oxydiert werden, wobei auch hier, wahrscheinlich als Spaltungsprodukt der Phtalsäure, Benzoëssäure gebildet wird.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 138 790 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Phtalsäure und Benzoëssäure, darin bestehend, daß man an Stelle von Naphtolen  $\alpha$ -Nitronaphtalin,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure, ferner substituierte Naphtole mit den Substituenten im gleichen Kern, wie Nitroso-, Nitro-, Sulfonaphtole, sowie die bei diesen Oxydationsspaltungen auftretenden Zwischenprodukte mit Alkalien und oxydierend wirkenden Metalloxyden oder Superoxyden auf über 200° erhitzt.

**Darstellung von Aminen aus Oximen.** (No. 141 846. Vom 9. Januar 1902 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.) Die elektrolytische Reduktion der Oxime zu den entsprechenden Aminbasen ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Dahinzielende Versuche haben nun ergeben, daß sich die Elektrolyse zur Darstellung der Amine aus den entsprechenden Oximen recht gut verwenden läßt, und zwar ist, wie die unten angeführten Beispiele zeigen, das Verfahren auf die Oxime der verschiedenartigsten Aldehyde und Ketone anwendbar. Für das Unternehmen, die Elektrolyse zur Gewinnung von Aminen aus Oximen und Phenylhydrazonen zu verwerten, bot die Anwendung saurer Lösungen vor der von alkalischen infolge der basischen Natur der Produkte prinzipielle Vorteile. Man arbeitet zweckmäßig in stark schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kathoden aus Blei. Die Badtemperatur wird wegen der Empfindlichkeit der meisten Oxime gegen starke Säuren möglichst niedrig gehalten. Die Stromausbeuten variieren bei den verschiedenen Oximen. Die Ausbeuten an erhaltenen Reduktionsprodukten sind fast durchweg gute.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminen aus Oximen, darin bestehend, daß man die letzteren in schwefelsaurer Lösung im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle der Einwirkung des Stromes unterwirft.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Deutschlands Außenhandel im Jahre 1902 nach Herkunfts- und Bestimmungsländern.<sup>3)</sup>

Vergleicht man das vorjährige Ergebnis des Außenhandels mit dem der früheren Jahre, so ergibt sich folgende Zusammenstellung in Mill. M.:

	Einfuhr	Ausfuhr
1902	5806	4813
1901	5710	4513
1900	6043	4753
1899	5784	4368
1898	5440	4011
1894	4286	3052
1892	4227	3150

Hiernach ist gegenüber dem Jahre 1901 die Einfuhr um 96 Mill. M. oder 1,7 Proz., die Ausfuhr um 300 Mill. M. oder 6,7 Proz. gestiegen. Die Einfuhr hat bei weitem noch nicht die Höhe der von 1900 erreicht, während die Ausfuhr größer war als in allen vorausgegangenen Jahren. Läßt man den Edelmetallverkehr außer Betracht, so ist die Einfuhr von 5421 auf 5631, also um 210 Mill. M. oder 3,9 Proz., die Ausfuhr von 4431 auf 4678, also um 247 Mill. M. oder 5,5 Proz. gestiegen. Die Zunahme der Einfuhr und der Ausfuhr wird also dadurch, daß der für den eigentlichen Warenhandel ziemlich gleichgültige Edelmetallverkehr in der Einfuhr um 115 Mill. M. gesunken, in der Ausfuhr um 54 Mill. M. gestiegen ist, viel gleich-

mäßiger, als sich unter Einrechnung der Edelmetalle ergeben hatte. Geht man um zehn Jahre zurück, so zeigt die Einfuhr eine Zunahme um 1579 Mill. M., die Ausfuhr eine solche um 1663 Mill. M. Relativ ist in diesem Zeitraum die Einfuhr um 37 Proz., die Ausfuhr um 53 Proz. gestiegen.

Ordnet man die Wertzahlen nach den einzelnen Erdteilen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Einfuhr (in 1000 M.)				
	1902	1901	1900	1899
Insgesamt .	5 805 776	5 710 338	6 042 992	5 788 628
Darunter aus:				
Europa . . .	3 617 703	3 481 565	3 797 202	3 735 235
Amerika . .	1 477 590	1 592 620	1 598 413	1 414 001
Asien . . .	417 962	392 900	370 033	344 020
Afrika . . .	164 161	126 268	147 047	164 413
Australien .	122 661	111 233	125 351	122 947
Ausfuhr (in 1000 M.)				
	1902	1901	1900	1899
Insgesamt .	4 813 142	4 512 646	4 572 601	4 368 409
Darunter nach:				
Europa . . .	3 766 966	3 551 440	3 699 570	3 474 562
Amerika . .	703 510	623 214	698 466	601 952
Asien . . .	202 899	210 338	230 898	181 435
Afrika . . .	91 808	71 080	73 146	69 813
Australien .	47 214	54 666	50 048	39 991

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1903, 214.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1903, 312.

<sup>3)</sup> Vossische Zeitung.