

denken, der Industrie durch die Bestimmungen über Betriebserfindungen eine Sicherheit gegen mißbräuchliche Anwendung des Erfinderrechts zu geben, sowie, unter Verzicht auf die §§ 4 und 5 des Entwurfes, durch Beibehaltung der jetzigen Bestimmungen über rechtswidrige Entnahme und durch Sicherstellung des gutgläubigen Erwerbers den Wünschen der Industrie entgegenzukommen.

Ich möchte wünschen, daß durch die Ihnen vorgelegten Leitsätze sich eine Verständigung erzielen läßt, welche als Basis für eine Abänderung des Gesetzentwurfes dienen kann*).

[A. 140.]

Prinzipielle Schwierigkeiten in der Behandlung der Orientierungsfrage¹⁾.

VON JUL. OBERMILLER, Basel.

(Eingeg. 20./5. 1914.)

Über das Zustandekommen der m-Orientierung einerseits und der o-p-Orientierung andererseits hat man sich früher nicht sehr viele Gedanken gemacht. Man begnügte sich meist mit der einfachen Annahme von gewissen dirigierenden bzw. orientierenden Einflüssen, die im substituierten Benzolring sich geltend machen, und setzte die beiden Arten dieser Einflüsse dann gewissermaßen als gleichwertig nebeneinander, insofern sie eben nur an verschiedenen Stellen zum Ausdruck gelangen. Eine reine o-p- bzw. m-Orientierung ist aber zum mindesten nicht so sehr häufig zu beobachten, und da schon durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen die eine Orientierungsart der andern gegenüber oft stark begünstigt bzw. zurückgedrängt zu werden vermag, so dürfte in der Frage nach dem Zustandekommen der Orientierungserscheinungen schlechtweg der Kernpunkt der ganzen Orientierungsfrage liegen.

Wie weit übrigens die Zurückdrängung einer bestimmten Orientierungsart zugunsten der andern möglich ist, dafür konnte ich kürzlich²⁾ ein Beispiel bringen. Durch geeignete Nitrierung von Benzolsulfonsäure gelang es mir, bis zu etwa 50% o- und p-Derivat zu erhalten, womit eine tatsächliche Gleichstellung der o-p-Substitution gegenüber der an sich hier normalen m-Substitution erreicht worden wäre.

Die ersten allgemeinen Regeln über Orientierungserscheinungen sind meines Wissens 1874 von W. K ö r n e r³⁾ gegeben worden, der sie bei Gelegenheit seiner genialen Untersuchungen über Festlegung der eigentlichen o-, m- und p-Reihe aufgefunden hatte. Von ihm stammt auch der Ausdruck „orientierende Einflüsse“. Erweitert wurden die Kenntnisse hierüber in der Folgezeit vor allem durch N ö l t i n g⁴⁾, sowie den allzu früh verstorbenen L e l l m a n n⁵⁾. Der letztere Forscher hat wohl als erster darauf verwiesen, daß im Benzolring sowohl reaktionsbegünstigende wie auch hemmende solche Einflüsse sich geltend machen, und daß beide anscheinend stets am stärksten in o- und p-Stellung und am schwächsten in m-Stellung ausgeprägt sind⁶⁾. Daraus schloß er auf Diagonalbindungen im Ring, denn dadurch wird die p-Stellung zu einer Art diagonalen o-Stellung, und die m-Stellungen würden so jedenfalls in die entferntesten Beziehungen zueinander geraten. Die damals übrigens gerade stark bestritten gewesene Diagonalformel des Rings hat in allerneuester Zeit durch die bewundernswürdigen Untersuchungen von W i l l s t ä t t e r⁷⁾ über das Cyclooctatetraen so sehr wieder an Wahrscheinlichkeit gewonnen, und auch ich selbst hatte mich schon

einige Jahre vor diesem der Diagonalformel wieder zugewandt.

Was die Versuche nun anbetrifft, eine nähere Begründung für das Auftreten der beiden Orientierungsarten zu geben, so scheint mir, und zwar speziell in Frage der m-Orientierung, ein sehr wertvoller Fortschritt von K e h r m a n n⁸⁾ gemacht worden zu sein. In einer Anzahl von Fällen konnte er zeigen, daß o-Derivate um so schwerer sich bilden, je größer der orientierende Substituent ist. Er erklärte dies durch räumliche Verhältnisse und stellte damit die ersten Fälle von später so genannter „sterischer Hinderung“ fest. K e h r m a n n kam schließlich zu der Anschauung, daß die m-orientierenden Substituenten gerade deswegen in m-Stellung dirigieren, weil dieser Ort sich ihrem Einfluß am meisten entzieht, wie letzteres in allgemeinerer Form ja auch schon von L e l l m a n n angenommen worden war.

Zu einem ganz entsprechenden Resultate gelangte in der Folgezeit ich selbst. Ich ging davon aus, daß die Tatsache, daß bei substituierten Benzolen die Wasserstoffe bestimmter Stellung durch eine relativ höhere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, als diejenige anderer Stellung, darauf vielleicht zurückzuführen sein werde, daß entweder die bevorzugten Wasserstoffe durch den Eintritt der Substituenten in ihrer Reaktionsfähigkeit gegen früher gesteigert worden sind (I), oder aber daß dadurch die andern nun weniger leicht austauschbaren Wasserstoffe in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt worden sind (II):



Im Falle I müßte die Substitution also leichter erfolgen, als diejenige des unbesetzten Rings, im Falle II könnte von einer Reaktionserleichterung aber keine Rede sein.

Aus der Tatsache nun, daß Phenol erheblich leichter sich nitrieren, chlorieren und sulfonieren läßt, als Benzol, daß dann andererseits aber beim Nitrobenzol, wie auch bei der Benzolsulfonsäure und Benzoesäure, das Gegenteil davon der Fall ist, schloß ich, daß o-p-Orientierung durch o-p-Reaktionsbegünstigung (I), m-Orientierung durch o-p-Reaktionerschwerung (II) zu erklären sein dürfte.

Beide Arten von Einflüssen können anscheinend jedoch von einem und demselben Substituenten ausgeübt werden, denn eine Nitrogruppe vermag z. B. ihre o- und p-Wasserstoffe in der Reaktionsfähigkeit zwar herabzudrücken, sie macht dann aber ein in denselben Stellungen sitzendes Chlor gerade ganz außerordentlich leicht austauschbar. In ähnlicher Weise hatte, was den Einfluß eines Hydroxyls betrifft, L e l l m a n n schon darauf verwiesen, daß von den 3 Oxybenzoesäuren nur das o- und das p-Derivat mit Salzsäure sein Carboxyl abspalten ließ, nicht aber das m-Derivat oder gar die unbesetzte Benzoesäure, daß dann aber bei Einwirkung von Natriumamalgam umgekehrt nur die beiden letzteren Säuren zu den entsprechenden Alkoholen reduziert wurden, nicht jedoch die p- oder die o-Oxybenzoesäure, bei denen nun also ein hemmender Einfluß des Hydroxyls zu konstatieren ist. Weiterhin ist eine Anzahl von Fällen bekannt, wo gerade diejenigen Sulfoxyde, die mit verdünnten Säuren am leichtesten sich abspalten ließen, in der Alkalischmelze am allerschwersten nur in Reaktion traten⁹⁾.

Spezieller gesagt müßte es jetzt also das Dominieren des begünstigenden bzw. des hemmenden Einflusses eines Substituenten sein, das zur o-p- bzw. m-Orientierung führt. Wenn dieses Dominieren der einzelnen Einflüsse nun in verschieden hohem Grade durch Art und Ausführung der Substitutionsreaktion zu beeinflussen sein würde, so daß bald der eine, bald der andere Einfluß mehr zur Geltung gelangt, dann würde dadurch erklärt sein, warum das Verhältnis der entstehenden Isomeren so sehr variabel ist. In der Tat bin ich auch auf sehr eigenartige Tatsachen

⁸⁾ Ber. **23**, 130 (1890).

⁹⁾ Vgl. meine Schrift: Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 143. Leipzig 1909 (Joh. Ambr. Barth).

* Die Leitsätze wurden mit einigen in der Diskussion vorgeschlagenen Zusätzen nahezu einstimmig angenommen. (Vgl. Angew. Chem. **27**, I, 342 (1914).)

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn, am 5. Juni 1914. (Vgl. Angew. Chem. **27**, I, 347 [1914].)

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **89**, 70 (1914).

³⁾ Über die Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen, S. 120. Leipzig 1910 (Engelmann).

⁴⁾ Ber. **9**, 1797 (1876).

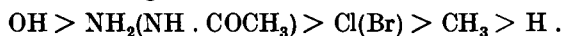
⁵⁾ Prinzipien der organischen Synthese, S. 15. Berlin 1887 (Oppenheim).

⁶⁾ Ber. **17**, 2719 (1884).

⁷⁾ Willstätter und Waser, Ber. **44**, 3423 (1911).

gestoßen, die diese Vermutung zu rechtfertigen scheinen, aber die ganzen Verhältnisse wurden dadurch nur um so komplizierter.

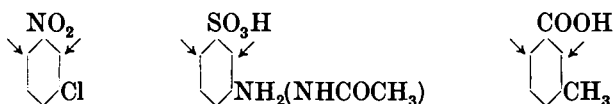
Ich hatte die wichtigsten o-p-orientierenden Substituenten hinsichtlich der Stärke ihres Einflusses in folgende Stärkereihe¹⁰⁾ eingeordnet:



Die Einordnung erfolgte auf Grund der Art von Isomeren, die bei Weitersubstitution von solchen Benzolderivaten entstehen, bei welchen 2 der angeführten Substituenten in gegenseitiger „Konkurrenzstellung“ (o- oder p-) sich befinden. Die von mir präzisierten Stärkeunterschiede waren zum Teil auch früher schon festgelegt worden, und da nach mir dann *Holleman*¹¹⁾ zu genau derselben Abstufung gelangte, so schien die Sache so ziemlich zu stimmen. Bei näherem Zusehen zeigte sich aber bald, daß man in dieser Allgemeinheit überhaupt keine Stärkereihe aufstellen kann.

So habe ich kürzlich an anderer Stelle¹²⁾ vorgetragen, daß bei der Platzanweisung außer den bereits vorhandenen sogenannten „orientierenden“ Substituenten auch der eintretende Substituent ein gewichtiges Wort mitzusprechen vermag, was ich mit „Selbstorientierung“ bezeichnet habe. Jedenfalls besitzt die Nitrogruppe von sich aus eine sehr ausgesprochene Neigung zur Besetzung von o-Stellungen, und zwar merkwürdigerweise besonders von solchen der m-orientierenden Substituenten. Die Sulfoxygruppe dagegen scheint unter normalen Bedingungen solche Stellungen umgekehrt überhaupt prinzipiell zu meiden. Beim Nitrieren von Verbindungen wie Nitrobenzol, Benzolsulfonsäure oder Benzoesäure entsteht nämlich das o-Derivat durchweg als zweites Hauptprodukt in oft beträchtlicher Menge neben nur wenig p-Derivat. Beim Sulfonieren dieser Verbindungen — ohne besondere Katalysatoren wenigstens — wurde bis jetzt auch nie die Spur eines o-Derivates gefunden.

Wird hierbei nun der m-orientierende Einfluß der Nitro-, Sulfoxy-, Carboxyl- usw. Gruppe gebrochen, was durch m-ständigen Hinzutritt eines Halogens, einer Amino- oder Methylgruppe z. B. ohne weiteres gelingt:



dann geht eine neu eintretende Nitrogruppe in allen mir bis jetzt bekannt gewordenen Fällen zum mindesten jetzt fast ganz einheitlich in o-Stellung zum m-orientierenden Substituenten, und zum Teil sogar zwischen die beiden schon vorhandenen Substituenten hinein. Eine Sulfoxygruppe dagegen meidet gerade diese Stellungen vollständig und tritt in die entsprechende p-Stellung.

Ähnliche Verhältnisse finden sich auch beim Naphthalinring, bei dem die m-Orientierung an sich schon fehlt. Beim Nitrieren von α -Nitronaphthalin oder von Naphthalin- α -sulfonsäure entsteht bekanntlich stets als Hauptprodukt das dem o-Derivat verwandte peri-Derivat, von dem dann aber beim Sulfonieren dieser Verbindungen bis jetzt noch niemals eine Spur erhalten werden konnte.

Diese Selbstorientierung der beiden Gruppen macht sich in allerdings etwas schwächerem Maße auch den o-p-orientierenden Substituenten gegenüber geltend, denn beim Nitrieren von Toluol, Chlorbenzol, Phenol usw. wird bekanntlich stets mehr o-Derivat erhalten als beim Sulfonieren. Auch hier sind aber schon Fälle von reiner o-Nitrierung beobachtet worden, wie z. B. speziell bei der Einwirkung von Benzoylnitrat auf Anisol oder Phenetol¹³⁾.

Statt Betonung einer solchen Selbstorientierung kann man nun umgekehrt auch sagen, daß die dirigierende Kraft der orientierenden Substituenten den verschiedenen neu

eintretenden Substituenten gegenüber nicht stets von derselben Art oder Größe ist, und hierin lassen sich noch weitere erhebliche Unterschiede nachweisen.

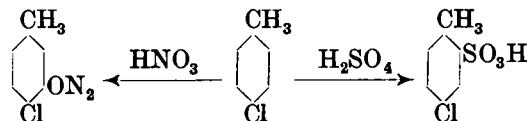
So kam ich kürzlich, der ich bis jetzt leider auf jegliche Beihilfe hatte verzichten müssen, endlich dazu, die Probe einmal auf das Exempel zu machen, ob meine Annahme denn wirklich richtig ist, daß o-p-Orientierung durch o-p-Reaktionsbegünstigung zu erklären ist. Hiernach hätte Benzol nach Einführung jeweils des nächsten Substituenten der Stärkereihe sich immer leichter substituieren lassen müssen. Ich stellte also einmal fest, wieviel 100%ige Schwefelsäure nötig ist, um Benzol bzw. seine entsprechenden Derivate durch 5—6stündiges Erhitzen im Wasserbade eben zu sulfonieren. So gelangte ich zu folgenden Resultaten:

	Notwendige Schwefelsäure- menge	Berechnete End- konzentration der Schwefelsäure
Benzol = H	1,8 Mol	81 %
Toluol = CH ₃	1,5 Mol	73 %
Chlorbenzol = Cl	2,4 Mol	88 %
Anilin = NH ₂	mehr als 5 Mol	über 96 %
Phenol = OH	1,06 Mol	24 %

Das Verhalten des Toluols und des Phenols, verglichen mit dem des Benzols, entsprach hier ganz der Erwartung. Beim Anilin sodann, bei dem selbst mit 5 Mol. Schwefelsäure nur gegen 8% Sulfonsäure gebildet worden sind, war die Ausnahme zu erwarten, denn bekanntermaßen äußert die Aminogruppe in konz. Schwefelsäure starke m-Orientierung, was an sich schon auf Reaktionserschwerung weist.

Die Ausnahme beim Chlorbenzol dagegen stellt eine sehr überraschende Tatsache dar. Da bei dieser Sulfonierung bekanntlich fast ganz einheitlich das p-Derivat entsteht, so liegt hier ein ganz charakteristischer Fall des Zustandekommens von p-Orientierung unter reaktionserschwerenden Umständen¹⁴⁾ vor, und o-p-Orientierung kann jedenfalls nicht mehr ausschließlich auf das Dominieren von reaktionsbegünstigenden Einflüssen zurückgeführt werden. Der Grund für die merkwürdige Ausnahme beim Chlorbenzol ist nicht leicht zu finden. Man könnte daran denken, daß der Ring hier im Zustande der Kekuléformel reagiert, wodurch die p-Stellung in die entferntesten Beziehungen geraten würde und bei Reaktionserschwerung dann am ehesten noch besetzt wird. Weiter könnten auch bei der zur Sulfonierung nötigen Wasserentziehung die anfangs entstandenen Anteile von Chlorbenzolsulfonsäure weniger kräftig mitwirken, als es etwa bei der Benzolsulfonsäure der Fall ist, und dies müßte eben durch größeren Schwefelsäurezusatz ausgeglichen werden.

Solchen Erklärungsversuchen widersprechen jedoch die mir früher ganz unverständlich gewesenen Literaturangaben¹⁵⁾, wonach p-Chlortoluol beim Nitrieren zwar zur größeren Menge das 3-Nitroderivat (58%), beim Sulfonieren aber die p-Sulfonsäure (86%) liefert,



obgleich doch hier jeweils für beide Substitutionsmöglichkeiten derselbe Zustand des Rings nur in Betracht kommen kann, bzw. auch nur die wasserentziehende Kraft derselben Sulfonsäure.

Diese Feststellungen, die anscheinend mit großer Sorgfalt ausgeführt worden sind, würden im besten Einklang mit der mir so überraschend gewesenen Beobachtung stehen, daß speziell die Sulfonierung des Toluols leichter, diejenige des Chlorbenzols aber schwerer verläuft als die von Benzol.

¹⁰⁾ Meine Schrift S. 54.

¹¹⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 466. Leipzig 1910 (Veith & Co.).

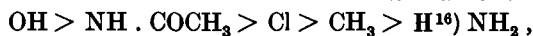
¹²⁾ Angew. Chem. 27, 37 (1914).

¹³⁾ Francis Francis, Ber. 39, 3798 (1907).

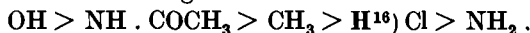
¹⁴⁾ Ebenso könnte auch die Weiterchlorierung von Chlorbenzol unter reaktionserschwerenden Umständen vor sich gehen.

¹⁵⁾ Vgl. Holleman a. a. O. S. 235, 239.

Beim Sulfonieren würde demgemäß die orientierende Kraft von CH_3 größer als diejenige von Cl anzunehmen sein, und für jede Substitutionsart wäre jetzt wohl eine besondere Stärkereihe aufzustellen. Diese würde bei Nitrierungen in Schwefelsäure vermutlich lauten:



bei Sulfonierungen aber:



Zu berücksichtigen ist dann aber stets noch, daß u. a. auch die Reaktionsbedingungen noch eine Rolle spielen, so daß z. B. der m-orientierende Einfluß einer Aminogruppe beim Sulfonieren bei höherer Temperatur und mit annähernd der berechneten Schwefelsäuremenge, d. h. beim sogenannten Backprozeß, vollständig schwindet, wodurch eine Versetzung in der Reihe notwendig wird. Beim Verbacken von Anilin erhält man so bekanntlich eine praktisch quantitative Bildung von p-Sulfanilsäure. Ebenso wird man beim Verbacken von p-Chloranilin oder von p-Toluidin zu dem Derivat einer o-Sulfanilsäure, beim Sulfonieren mit mehr Schwefelsäure und bei niedriger Temperatur aber zu demjenigen einer m-Sulfanilsäure kommen.

Da erinnert man sich auch daran, daß der orientierende Einfluß einer Aminogruppe Diazoverbindungen gegenüber in saurer Lösung weit größer ist als derjenige eines Hydroxyls, daß in alkalischer Lösung dann aber das Umgekehrte der Fall ist. Man hat es so bei den technisch sehr wichtigen 1,8-Aminonaphtholen z. B. bekanntlich ganz in der Hand, die Kupplung in der einen oder der andern Ringhälfte erfolgen zu lassen.

Eine Beobachtung dieser Art machte ich selbst sodann vor ganz kurzer Zeit. Ich versuchte festzustellen, ob ein Unterschied in der Bromierungsgeschwindigkeit bei Anilin bzw. bei Phenol nachzuweisen sei. Ein solcher ergab sich nicht. Zum mindesten erfolgte bei mehrfach variierten Versuchen in beiden Fällen der Eintritt von Brom stets sehr glatt und in wenigen Augenblicken, so daß hiernach der begünstigende Einfluß von NH_2 demjenigen von OH gleichzusetzen sein würde. Als ich dann aber die 3 isomeren Monosulfonsäuren des Anilins bzw. Phenols in dieser Hinsicht prüfte, ergab sich ein recht präziser Unterschied. Die unter Abspaltung jeweils der o- wie auch p-ständigen Sulf-oxyde erfolgende Aufnahme von 3 Brom ging im Falle der Anilinsulfonsäuren erheblich rascher vor sich als bei den Phenolsulfonsäuren, so daß hiernach jetzt also NH_2 stärker als OH sein würde. Das o-ständige Sulfoxyd war in beiden Fällen am leichtesten abzuspalten, aber speziell in 17- bis 18%iger Salzsäure bei 20—25° war bei der o-Sulfanilsäure, und selbst noch bei der p-Sulfanilsäure, diese Abspaltung in nicht viel längerer Zeit beendet, als beim Anilin schlechtweg die Bromaufnahme erfolgt war. Die Reaktion bei der Phenol-o-sulfonsäure dagegen war unter diesen Umständen selbst nach Stunden noch nicht beendet, ging aber bei höherer Temperatur, sowie in schwächerer Salzsäure schließlich auch sehr glatt zu Ende¹⁷⁾.

Nach allem ist bei den Orientierungserscheinungen mit einem ganzen Rattenkönig der verschiedenartigsten Einflüsse und Störungen zu rechnen. Schlechtweg gesagt, ist die Art und Stärke des Einflusses der sogenannten „orientierenden“ Substituenten in weitem Maße von der Art des ein- und des austretenden Substituenten abhängig, sowie auch noch von den äußeren Reaktionsbedingungen. Es werden dadurch oft scheinbar sich völlig widersprechende Resultate ausgelöst, wie ich sie auch hinsichtlich der Acidität der isomeren Benzolderivate in einzelnen Fällen¹⁸⁾ schon festlegen konnte. Tatsache ist es jedenfalls, daß das Orientierungsproblem um so verwickelter wird, je mehr man sich mit ihm beschäftigt, und eine befriedigende Lösung der ganzen Frage, von der wertvolle Aufschlüsse über die im Molekül oder Atom waltenden Kräfte zu erwarten sein werden, dürfte in absehbarer Zeit wohl kaum schon erfolgen können.

[A. 104.]

¹⁶⁾ Grenze zwischen Reaktionsbegünstigung und Reaktionserschwerung!

¹⁷⁾ Ber. 42, 4367 (1909).

¹⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 84, 449 (1911).

Die Schweizerische Landesausstellung in Bern.

Von Dr. A. V. Blom.

(Eingeg. 18./6. 1914.)

Wer sich einen Begriff machen will von dem Umfang der industriellen Tätigkeit der Schweiz, dem bietet die diesjährige Ausstellung ein vorzügliches Anschauungsmaterial. Der vorliegende Bericht soll einen kurzen Überblick über das geben, was in der Gruppe der chemischen Produkte und in der Maschinenhalle besonders sehenswert ist.

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat in der Vorhalle zum Ausstellungsgebäude der chemischen Industrie eine Sammlung von Präparaten aufgestellt, welche die Arbeitsgebiete einiger ihrer Mitglieder illustrieren. Es seien hier nur kurz erwähnt die künstlichen Alkaloide von Pictet in Genf, eine große Anzahl Körper, die Tschirch in Bern mit seinen Mitarbeitern aus Sekreten isoliert hat, einige polychinoide Körper von Nietzki, eine Zusammenstellung von raum- und optisch isomeren Komplexsalzen von Werner, und die schöne Sammlung von Flavonderivaten aus dem Nachlaß Kostaneckis.

Die chemische Industrie hat zum großen Teil kollektiv ausgestellt. Das erleichtert die Übersicht sehr. Man erkennt auf den ersten Blick, daß eine umfassende Großindustrie nicht besteht. Der Grund liegt wohl vor allem im Mangel an Rohstoffen und im Fehlen eines Schifffahrtskanalnetzes. Auf dem Weltmarkte spielen eigentlich nur eine Rolle die Erzeugnisse der elektrochemischen und elektrometallurgischen Industrie, die Teerfarbstoffe, die pharmazeutischen Präparate und die Riechstoffe. Die Ausstellung gibt ein gutes Bild von der Mannigfaltigkeit der Produkte, die in der Schweiz selber fabriziert werden. Der größte Teil des schweizerischen Bedarfes wird gedeckt. Ein Export ist meist wegen hoher Zollschränken unmöglich.

Ein Gesamtbild der in der Schweiz hergestellten elektrochemischen und elektrometallurgischen Produkte bietet die Kollektivausstellung der fünf großen Werke. Die Aluminiumindustrie A.-G., Neuhausen, die ein Fünftel der Weltproduktion an Aluminium fabriziert, hat mächtige Platten dieses Metalles ausgestellt. Besonderes Interesse bieten für den Chemiker die Luftstickstoffprodukte, wie die schönen Krystalldrusen von Aluminiumnitrid, Salpetersäure von 40% und von 96—97%, wasserfreie Mischsäure von 85% HNO_3 und Ammoniumnitrat. Das Elektrizitätswerk Lonza A.-G., Gampel, und die S. A. Electrometallurgique, procédés Paul Girod, führen eine schöne Kollektion ihrer Produkte vor. Wir finden, zum Teil in großen Blöcken, Ferrobor, Ferromolybdän, Ferrotantal, Ferronickel, Ferrochrom, Ferrotitan, Ferrovandin, Ferrowolfram und Ferrosilicium, ferner Silicoaluminium, Silicomanganoaluminium, Silicotitan, Silicocalcium und Siliconickel. Ein 100 kg schwerer Block von Siliciumcarbid illustriert die Größe der Chargen in den modernen Öfen. Wir finden ferner Calciumcarbid und die daraus hergestellten Luftstickstoffprodukte, nämlich Cyanamid, Harnstoff rein und für Düngezwecke und Ammoniumsulfat.

Oscar Neher & Co, Sargans, und die Société d'Electrochimie haben ihre Chlorate, Perchlorate, Persulfate ausgestellt, ferner Natrium, Natriumsuperoxyd, Wasserstoff-superoxyd, Calcium und Calciumhydrür.

Von den auf 2 bis 3 Mill. PS. geschätzten Wasserkraften der Schweiz sind bisher ca. 0,5 Mill. ausgenutzt, in denen ein Kapital von etwa 700 Mill. Franken investiert ist.

Die übrige anorganische Großindustrie führt in der Schweiz ein sehr bescheidenes Dasein. Es existiert eine einzige Fabrik, die Schwefelsäure herstellt, und zwar, auf 60° umgerechnet, ca. 24 000 t pro Jahr, die zur Fabrikation von Salpetersäure und Sulfat, sowie zum Aufschließen von Phosphaten für Düngemittel Verwendung finden. Die Schweizerische Rheinsalinengesellschaft will demnächst die Fabrikation von Soda nach dem Solvayverfahren aufnehmen. Besonders für die Teerfarbenindustrie ist das Fehlen einer anorganischen Großindustrie sehr unangenehm. Die Errichtung einer großen Säurefabrik auf genossenschaftlicher Basis ist daher mehrfach erwogen worden.