

gegenüber der auf chemischem Wege (20—40 Proc.), weil die Lösung vom Auftreten der ersten Spuren in Freiheit gesetzten Jods an stets einen sehr grossen Überschuss von Kaliumjodid enthält, das die unterjodige Säure vor der Umwandlung in Jodat bewahrt. Dass unterjodige Säure, die frei von Jod ist, in der That unter Jodoformbildung mit Alkohol reagiert, wurde bewiesen, indem man eine nach Lippmann durch Schütteln von alkoholischer Jodlösung mit Quecksilberoxyd dargestellte Lösung von Unterjodigsäureanhydrid bei 60° in eine Lösung von Jodkalium und Alkalicarbonat fliessen liess: es fand sofort Jodoformbildung statt.

Die Bildung von Chloroform und Bromoform auf elektrischem Wege ist unmöglich (obwohl sie durch D.R.P. 29 771 geschützt ist), weil Brom und Chlor bei einer höheren Spannung (1,75 Volt u. 2,1 Volt) entladen werden als Sauerstoff (1,7 Volt): der zugesetzte Alkohol wird also oxydirt, ehe es zur Bildung von Chloroform und Bromoform kommt.

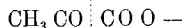
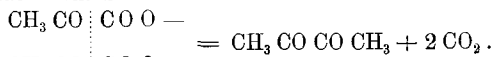
Dr—

#### Hans Hofer. Ueber die Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen. (Elektroch. Zeitschr. 7, 144.)

Wie man bei der Elektrolyse der fettsauren Salze Kohlenwasserstoffe erhält, so kann man bei analoger Behandlung der Salze von Ketonsäuren leicht Ketone darstellen. Man bringt an die Anode eine concentrirte Lösung des betreffenden Salzes, während als Kathodenflüssigkeit Kaliumcarbonatlösung dient. Das während der Elektrolyse an

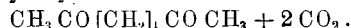
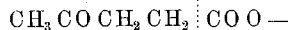
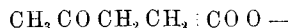
der Kathode entstehende Kaliumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlensäure wieder in Carbonat übergeführt. Die Versuche wurden bei einer Spannung von 17—20 Volt und einer Stromstärke von 1,5—2,5 Amp. (die Anode war ein Platindraht von  $\frac{1}{2}$  qcm Oberfläche) durchgeführt.

Brenztraubensaures Kalium liefert so Diacetyl nach dem Schema:



Die Ausbeute ist gering; Hauptreaction ist Oxydation des Restes  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu Essigsäure.

Lävilinsaures Kalium liefert 2,7-Oktandion:



Die Ausbeute beträgt 50 Proc. der Theorie; daneben bildet sich Kohlenoxyd und Essigsäure.

Wendet man Gemische von ketonsauren und fettsauren Salzen an, so erhält man einfache Ketone, so z. B. aus brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium Aceton, aus brenztraubensaurem und buttersaurem oder aus lävilinsaurem und essigsaurem Kalium Methylpropylketon. Ebenso liefern gemischte Ketonsäuren Diketone: z. B. brenztraubensaures und lävilinsaures Kalium Acetylaceton. Die Ausbeuten lassen in diesen Fällen aber zu wünschen übrig, da natürlich auch die elektrosynthetischen Reactionsproducte der einzelnen Säuren entstehen und ausserdem Oxydationen stattfinden.

Dr—

## Patentbericht.

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

**Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stroms.** (No. 116 693. Vom 27. Mai 1900 ab. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris.)

Das Verfahren besteht darin, die Phlegmen bis zur Erreichung des neutralen Zustandes mit einer erdalkalischen Manganverbindung, z. B. Kaliummanganat, oder irgend einem anderen unlöslichen Manganat unter Mitwirkung des elektrischen Stromes zu behandeln. Die Manganate rufen bei gleichzeitiger Mitwirkung des elektrischen Stromes eine sehr energische Oxydation hervor, während der durch Elektrolyse frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reducirt, um die Ergiebigkeit an Alkohol noch zu vergrössern. Das Endergebniss des Verfahrens ist: 1. Beseitigung des schlechten Geschmacks und Erzielung besserer Producte durch die combinirte Einwirkung der Manganate und des elektrischen Stromes. 2. Reduction der Aldehyde durch den elektrolytischen Wasserstoff. — Die Anwendung dieses Verfahrens vollzieht sich in einem beliebigen, für elektrolytische Behandlung geeigneten Behälter ohne Anwendung poröser Scheidewände. Die metallischen Elektroden können beispielsweise aus Zink bestehen. Die anzu-

wendenden Manganate können ihrem Mengeverhältniss nach von 50 bis 100 g, je nach der Art der zu behandelnden Phlegmen, variiren. Die Dauer der Behandlung beträgt 10 bis 20 Minuten. Während dieser Behandlung ist eine Rührbewegung beständig zu unterhalten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung von Spiritus, dadurch gekennzeichnet, dass derselbe unter Einwirkung des elektrischen Stromes mit Kaliummanganat, oder erdalkalischen Manganaten, oder überhaupt mit unlöslichen Manganaten behandelt wird.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Verfahren zur trockenen Destillation von zerkleinertem Torf, Holz u. dgl.** (No. 115 254. Vom 22. Februar 1899 ab. Richard Bock in Magdeburg.)

Bei dem vorliegenden Verfahren wird das zerkleinerte Holz in mehr oder weniger dünnen Schichten gegen die heissen Wandungen der Retorte gepresst, damit die isolirende Schicht auf ein Minimum beschränkt wird, wobei ein beständiges Wenden des Materials stattfindet, damit alle Theile des Holzes in möglichst kurzer Zeit mit den heissen Wandungen der Retorte in Berührung kommen. Das Anpressen und Mischen,

welches gleichzeitig stattfinden muss, kann auf verschiedene Art und Weise bewirkt werden. In Fig. 1 und 2 ist der rotirende Cylinder *b* mit schrägen Zähnen *c* besetzt. Dreht sich der Cylinder in der durch einen Pfeil bezeichneten Richtung, so werden die Späne gegen den geheizten Cylinder *a* angepresst. Letzterer ist geraubt, so dass ein Mischen der Späne stattfinden muss. In Fig. 3 werden die Späne durch einen Kolben *c* zwischen die beiden Cylinder *a* und *b* gepresst. Diese Cylinder sind geraubt, und werden daher beim Drehen des einen Cylinders die Späne gemischt. Der Cylinder *a* ist geheizt, der Abzug der Gase erfolgt durch einen durchlöcher-

werden. Als Reaktionsmittel wird im Allgemeinen das Kaliumhydroxyd benutzt; um die Reaction zu ermässigen, empfiehlt es sich jedoch, unter Umständen das Kaliumhydroxyd ganz oder theilweise durch Natriumhydroxyd zu ersetzen oder auch diese Alkalien durch einen Kalkzusatz zu verdünnen. Das Resultat dieser Oxydation ist die Bildung der Alkalisalze phenolartiger Nitroverbindungen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Nitrophenolen, darin bestehend, dass man aromatische Nitrokohlenwasserstoffe mit trockenen feinvertheilten Ätzalkalien behandelt.



Fig. 1.

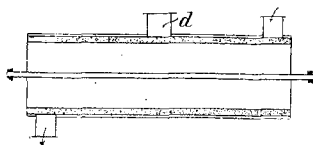


Fig. 2.

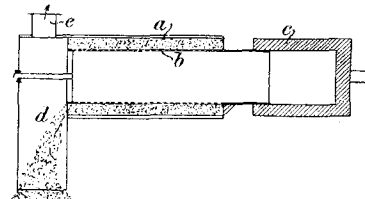


Fig. 3.

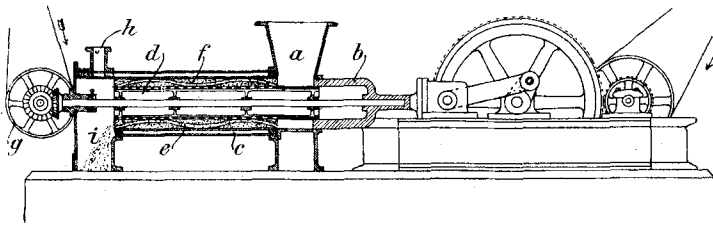


Fig. 4.

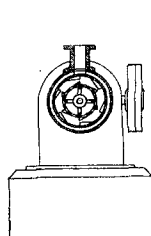


Fig. 5.

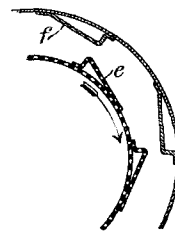


Fig. 6.

Cylinder. Fig. 4, 5 und 6 stellen eine vollständige Presse dar, bei welcher die beiden vorgenannten Methoden vereinigt sind. Die Späne fallen bei *a* ein und werden durch den Kolben *b* zwischen die beiden Cylinder *c* und *d* gepresst. Beide Cylinder sind mit Rührflügeln *e* und *f* versehen, welche in Fig. 5 und 6 deutlicher dargestellt sind. Der äussere Cylinder ist geheizt, der innere Cylinder ist durchlöcher, damit die Gase abziehen können, welche bei *h* entweichen. Das Röstholz sammelt sich bei *i*, der innere Cylinder wird bei *g* in Drehung versetzt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur trockenen Destillation von zerkleinertem Torf, Holz u. dgl., gekennzeichnet dadurch, dass das Material unter beständigem Umrühren durch eine mechanische Vorrichtung fest gegen geheizte Wandungen des Destillationsapparates gepresst wird.

**Darstellung von Nitrophenolen aus Nitrokohlenwasserstoffen.** (No. 116 790. Vom 8. Juli 1899 ab. Dr. Alfred Wohl in Charlottenburg.)

Verwendet man bei Einwirkung von Alkalien auf aromatische Nitroverbindungen das Alkali in trockenem und fein vertheiltem Zustande bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, so werden im Wesentlichen Oxydationsproducte erhalten. Diese Reaction besitzt eine allgemeine Gültigkeit, sie kann beispielsweise auf Nitroverbindungen des Benzols, des Naphtalins und der Homologen dieser Kohlenwasserstoffe angewendet

**Elektrolytische Darstellung von Benzidinen.**

(No. 116 467. Vom 31. Mai 1900 ab. Dr. Walther Löb in Bonn.)

Das Verfahren gestattet, glatt und ohne Nebenproducte, wie Azobenzol bez. Hydrazobenzol, das directe Reductionsproduct des Nitrobenzols bez. Nitrosobenzols, das Azoxybenzol, darzustellen und dieses weiter ohne Berührung der Azophase durch Reduction in saurer Lösung in Benzdinsalz überzuführen, dem Umlagerungsproduct des unmittelbar aus Azoxybenzol entstehenden Hydrazobenzols. Dies wird dadurch erreicht, dass das Nitrobenzol nicht in Lösung, sondern in wässriger Suspension unter Anwendung eines starken Rührers der Elektrolyse unterworfen wird. Beginnt Wasserstoffentwicklung, so ist alles Nitrobenzol in Azoxybenzol verwandelt, ohne dass eine Überführung desselben in Hydrazobenzol stattfindet. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass das Azoxybenzol — schon in alkalischer Lösung ein träger Depolarisator — bei seiner äusserst geringen Löslichkeit in wässrigen Flüssigkeiten, also in Suspension in alkalischer Lösung, praktisch nicht mehr als Depolarisator wirkt. Wohl geschieht das aber in saurer Suspension; und deshalb ist es nur nöthig, nach Erreichung der Azoxyphase entsprechend anzusäuern, um nun bei weiterer Reduction sofort das Benzdinsalz in guter Ausbeute zu erhalten. Der Schwerpunkt des Verfahrens liegt also in der glatten Überführung des Nitrokörpers in den Azoxykörper und in der Wahl desselben als Ausgangspunkt der sauren

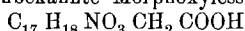
Reduction, wodurch natürlich alle Umlagerungsproducte des vermiedenen Phenylhydroxylamins fortfallen. Während bei der Reduction bis zur Azoxystufe die Temperatur ohne wesentliche Bedeutung zu sein scheint, erfordert die saure Reduction niedrige Temperatur (bis  $+20^{\circ}$  C.), um eine Diphenylinbildung zurückzudrängen. Die Concentration der Säure ist so zu wählen, dass Umlagerung des Azoxybenzols oder Spaltung bei der weiteren Reduction vermieden werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Benzidine, darin bestehend, dass man Nitrokörper in wässriger Alkali- oder Alkalisalzlösung elektrolytisch in Azoxykörper verwandelt und letztere in saurer Lösung elektrolytisch weiter reducirt, wobei die aus der Azoxyphase direct entstehende Hydrazophase sofort in die entsprechenden Benzidine umgelagert wird.

**Darstellung von Morphoxylessigsäure.** (No. 116806. Vom 28. September 1899 ab.

Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Die bisher unbekannte Morphoxylessigsäure



wirkt ähnlich wie das Morphin narkotisch, ist aber etwa um das 50-fache ungiftiger. Sie stellt eine in Nadeln schön krystallisirende Substanz von neutraler Reaction dar und ist im Wasser leicht löslich. Der Körper bildet sowohl mit Alkalien und Metalloxyden, als mit Säuren meist schön krystallisirende Salze und vermag auch vermöge seiner Carboxylgruppe vielfältige Umsetzungen einzugehen. Die Darstellung der Säure erfolgt durch Einwirkung von chloressigsauren Alkalien auf Morphinalkali.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Morphoxylessigsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man chloressigsaure Alkalien auf Morphinalkali einwirken lässt.

### Klasse 23: Fett- und Oelindustrie.

**Ueberführung der in Fetten und Oelen enthaltenen Oelsäure in eine feste Fettsäure.** (No. 116695. Vom 4. Mai 1899 ab. Paul Wunder in Liegnitz.)

Der Werth eines Fettes, zum Zweck der Erzeugung fetter Fettsäuren für die Kerzenfabrikation, richtet sich bekanntlich nach der Menge der aus den freigemachten Fettsäuren durch Pressen erhaltenen, festen Fettsäuren; je höher die Ausbeute an diesen ist, desto werthvoller ist das Fett für die Stearintechnik. Man ist deshalb bestrebt, den procentualen Gehalt der in den Fetten natürlich enthaltenen festen Fettsäuren durch chemische Umsetzung der flüssigen Fettsäuren in feste Fettsäuren künstlich zu vermehren. Das vorliegende Verfahren, welches die vorerwähnte Aufgabe der Stearintechnik in bis jetzt unerreichter Weise fördert, ist gleichsam eine Combination der Schwefelsäureverseifung und der Wasserverseifung. Das Fett wird gereinigt oder ungereinigt in schmiedeeisernen Kesseln auf ca.  $80$  bis  $90^{\circ}$  erhitzt und sodann ca.  $\frac{1}{5}$  des ganzen zur Verwendung kommenden, durch Erfahrung nach der Natur des Fettes festgestellten Quantum (5 bis 15 Proc.) an Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B. zugefügt und dabei ein schwacher Dampf-

strom von ca.  $150^{\circ}$  hindurchgeleitet. Ist dadurch und durch fortgesetzte directe Unterfeuerung die Temperatur auf  $120^{\circ}$  gestiegen, so wird der Rest an Schwefelsäure eingetragen und je nach der Art des Fettes eine kürzere oder längere Zeit hindurch (event. stundenlang) durch schwache Unterfeuerung eine bestimmte Temperatur innegehalten, welche für animalische Fette am vortheilhaftesten bei ca.  $150^{\circ}$ , für vegetabilische tiefer liegt. Nach genügend langer Einwirkungsdauer wird der Dampf abgestellt, die Masse in einen kupfernen Kessel herübergepumpt und dort mit kochendem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Ueberführung der in animalischen und vegetabilischen Fetten und Ölen enthaltenen Ölsäure in feste Fettsäure, dadurch gekennzeichnet, dass die fraglichen Fettsubstanzen der gleichzeitigen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf unterworfen werden, wobei die Temperatur auf circa  $150^{\circ}$  gehalten wird. 2. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die von den erhaltenen, festen Fettsäuren abgepresste Ölsäure dem neu zu verarbeitenden Material ganz oder theilweise wieder zugeführt wird.

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

**Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzentheilen.** (No. 116914. Vom 21. Januar 1900 ab. A. L. Arnaud, L. Godefroy-Lebeuf, A. V. L. Verneuil und A. M. G. Wehry in Paris.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzentheilen, dadurch gekennzeichnet, dass die Rinde oder ähnliche Pflanzentheile in Gegenwart von Wasser einer derartigen mechanischen Behandlung unterzogen werden, dass die Holzfaser fein vertheilt wird, so dass sie vom Wasser mitgerissen werden kann, während der Kautschuk in Folge seiner klebrigen Beschaffenheit sich im Verfolg des Stampfens oder der Quetschung, der er unterzogen wird, mehr und mehr zusammenballt, ohne Theile des feinen Holzfaserpulvers einzuschliessen. 2. Verfahren zur vorbereitenden Reinigung des gemäss Anspruch 1 gewonnenen Kautschuks, darin bestehend, dass derselbe durch Behandlung mit kochendem Wasser von der darin enthaltenen kleinen Menge Holzfasersubstanz in Folge des Unterschiedes in der Dichte beider Substanzen getrennt wird.

**Verfahren zum Regeneriren von Weichgummi.** (No. 116913. Vom 16. Mai 1899 ab. Dr. Julius Caselmann in München.)

Die mit den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Regenerirung von alten Weichgummiabfällen verbundenen Übelstände werden bei der Verwendung von Carbonsäure bei höheren Temperaturen als Entvulkanisierungsmittel vollständig beseitigt. Das Material wird in feingemahlenem Zustande mit Carbonsäure oder mit den Homologen des Phenols in geeigneten Gefässen erwärmt, bis eine vollständige Emulsion des geschwefelten

Gummis eingetreten ist. Die erhaltene Gummi-Emulsion wird nun je nach der Qualität der zu verarbeitenden Gummisorten längere Zeit einer Temperatur von ca. 120 bis 170° C. ausgesetzt, wobei alle Keime abgetödtet werden. Die Carbonsäure bewirkt hierbei innerhalb genannter Temperaturgrenzen eine vollständige Abspaltung des Schwefels vom Kautschuk unter gleichzeitiger Lösung des auf diese Weise entvulkanisirten Gummis. Durch einfaches Mischen der erhaltenen Lösung mit Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung wird darauf die Abscheidung des Kautschuks bewirkt, welcher durch methodisches Auswaschen weiter gereinigt wird. Man erreicht durch dieses Verfahren die vollständige Abscheidung des Lösungsmittels vom gefällten, schwammartigen Rohkautschuk, weil die sich bildenden Phenolalkalien ungleich löslicher in Wasser sind als reine Carbonsäure. Das regenerirte Gummi ist ein ungemein elastisches Product, welches sich ferner noch dadurch auszeichnet, dass den aus diesem Rohproducte gefertigten Gummiwaaren der bekannte unangenehme Geruch des regenerirten Gummis nicht anhaftet.

**Patentansprüche:** Bei der Herstellung von Rohgummi aus Weichgummiabfällen aller Art: 1. die Anwendung von Carbonsäure oder von Homologen des Phenols bei Temperaturen zwischen 120 bis 170° C. a) als Emulgierungsmittel für vulkanisirtes Weichgummi, b) als Abspaltungsmittel für Kautschuk und Schwefel und c) als Lösungsmittel für den abgespaltenen Kautschuk; 2. die darauf folgende Anwendung von Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung als Abscheidungsmittel für Rohkautschuk aus der nach 1. erhaltenen Lösung.

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

##### Behandlung von Schwefelerzen. (No. 116863.)

Vom 18. Juni 1898 ab. James Swinburne in London.)

Das Verfahren besteht darin, die Erze mit Chlor derart zu behandeln, dass der Schwefel als gänzlich freies Product ausgeschieden wird und als Rückstände Metallchloride gewonnen werden, deren analytisch gewonnenes Chlor zur Weiterzersetzung neuer Erzmengen verwendet werden kann. Besonders empfiehlt sich dieses Verfahren zur Aufarbeitung der bekannten Broken Hill Erze, deren Schwefelgehalt über 20 Proc. beträgt, mit dessen Gewinnung andererseits auch die zurückgebliebenen Blei-, Zink- und Silberchloride für die Metallgewinnung leichter verwertbar gemacht werden können.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelerzen und Schwefelmetallen, darin bestehend, dass die in einem Tiegel oder dergl. auf genügende Temperatur bei Luftabschluss erhitzten Erze unter Durchleitung von Chlor und bei Vermeidung des Zusammenbackens in Schwefel und Metallchloride zerlegt werden. 2. Eine Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Behandlung der Erze in einem aus bei geeigneter Temperatur schmelzbaren Chloriden gebildeten Bade stattfindet, wobei das Chlor vortheilhaft von unten nach oben durch die Masse geleitet wird.

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

##### Zündmasse für Sicherheitszündhölzer. (No. 116955. Vom 2. September 1899 ab. Hermann Priester in Lauenburg i. Pommern.)

Für diese neue Zündmasse ist die Anwendung von Zinksulfid charakteristisch, wobei besonders hervorzuheben ist, dass nur ein auf bekannte Weise durch Glühen von Zinkoxyd und Schwefel hergestelltes Sulfid verwendet werden kann. Das natürlich vorkommende Zinksulfid (Zinkblende), sowie das durch Fällung hergestellte Präparat sind für diesen Zweck nicht geeignet. Die Anwendung des Zinksulfids zu Sicherheitszündhölzern bietet gegenüber den bisher verwendeten oder vorgeschlagenen Sulfiden folgende Vortheile: 1. Wegen seiner hellen Farbe lässt es sich auch zu hellfarbigen (z. B. rothen und gelben) Massen verwenden. 2. Es zersetzt sich nicht in der Masse wie z. B. das Calciumsulfid. 3. Die Sicherheitszündhölzer mit Zinksulfid entzünden sich auf der präparirten Reibfläche leichter als alle anderen. 4. Es ist durch Verwendung von Zinksulfid möglich geworden, die in allen modernen Sicherheitszündmassen enthaltenen und für unentbehrlich geltenden giftigen Chromate ganz wegzulassen oder auf einen ganz minimalen Procentsatz zu reduciren. Die Zündmasse wird in der Weise hergestellt, dass ca. 10 Proc. Klebstoff (Dextrin, Gummi, Leim) in der fünffachen Menge ihres Gewichtes Wasser gelöst, hierauf mit ca. 60 Proc. chloresurem Kali, 8 bis 10 Proc. Zinksulfid, 5 bis 6 Proc. Acaroidharz, 0,1 bis 0,2 Proc. doppeltchromsaurem Kali und ca. 15 bis 17 Proc. Füllstoffen Quarzmehl, Glasmehl, Zinkweiss, Kaolin, Eisenoxyd etc.) gemischt und dann gut vermahlen werden.

**Patentanspruch:** Zündmasse für Sicherheitszündhölzer, welche als wesentlichen Bestandtheil Zinksulfid enthält, das auf bekannte Weise durch Glühen von Zinkoxyd mit Schwefel hergestellt ist.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

#### Tagesgeschichtliche und Handels- Rundschau.

**Manchester.** Im Mai v. J. ereignete sich in den der United Alkali Company, Limited gehörigen Kurtz'schen Werken in St. Helens be-

kanntlich eine furchtbare Explosion von 156 tons Kaliumchlorat, durch welche die benachbarten städtischen Gaswerke stark beschädigt wurden. Eine Schadenersatzklage der letzteren auf 5000 £ kam vor einigen Tagen in Liverpool zur Verhand-