

unseren Kolonien Kautschukplantagen zu errichten, so ständen wir heute wohl schon vor einer großen Produktion, bedeutend genug, um einen erheblichen Teil des Bedarfs der deutschen Fabriken zu decken.

Jetzt aber, wo die Weltproduktion gegenüber dem Konsum ungenügend sei, seien die Rohkautschukpreise enorm in die Höhe geschnellt. Die ganze Kautschukindustrie mache eine schwere Krisis durch, und in Österreich und Deutschland

hätten bereits größerer Werke ihren Betrieb einstellen müssen, wodurch eine ganze Anzahl Arbeiter brotlos geworden sei, die nur schwer in anderen Geschäftszweigen Aufnahme fänden.

Man ersehe hieraus, wie dringend erforderlich es sei, daß auf kolonialem Gebiet der Hebel der Besserung eingesetzt werde, wenn anders unsere nationale deutsche Kautschukindustrie nicht eine starke Erschütterung erleiden solle.

## Referate.

### I. I. Analytische Chemie.

**K. Finckh und W. Nernst.** Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen. (Z. anorg. Chem. 1905, Nr. 45 116, 126.)

Aus den Arbeiten der Verff. geht hervor, daß es im allgemeinen nicht angängig ist, aus der Analyse der Verbrennungsprodukte einer Gasmasse auf das chemische Gleichgewicht im Momente der Explosion zu schließen. Insbesondere sind die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, welche sich nach der Zersetzung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff finden, viel kleiner als dem Gleichgewicht entspricht. Wie an Beispielen gezeigt wird, können zwei Wege zum Ziele führen, 1. die Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik auf hinreichend langsam verlaufende Reaktionen, 2. die Messung des Maximaldrucks der Explosion. *Cl.*

**W. Fresenius.** Zur Frage über die Darstellung der Analysenergebnisse. (Z. anal. Chem. 44, 32 bis 36. Januar 1905. Wiesbaden.)

Von den 4 Vorschlägen zur Darstellung der Analysenergebnisse, welche der Verf. dem 5. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie vorgelegt hatte, wurde der 4. an die Kommission zur Beratung überwiesen, da bezüglich der Bezeichnung „*Jon and*“ eine Einigung nicht erzielt werden konnte. Der Verf. befürwortet diese Bezeichnung und weist darauf hin, daß z. B. die Vorschläge *Kühlings* und *Ostwalds* leicht zu Verwechslungen führen können. Bei der Kieselsäure sind noch insofern besondere Schwierigkeiten vorhanden, als man nicht entscheiden kann, welche Säurerestgruppe vorliegt. *V.*

**M. Gonnermann.** Wird ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit durch einen entstehenden Niederschlag vermindert, ein Salzgehalt erhöht?

(Pharm.-Ztg. 50, 461—463. 3./6. 1905. Berlin.) Nach Verf. Befunden haben selbst bedeutende Bleiniederschläge in Rübensaften und Melassen keine Polarisationserhöhung zur Folge. Eine Konzentrationsänderung der Zuckerlösung, wie auch eine Volumenänderung der Flüssigkeit durch den entstehenden Niederschlag erkennt Verf. nicht an. Als endgültigen Beweis für die Richtigkeit der von ihm erkannten Tatsache führt er an, daß eine unter Zugabe von etwas Ammoniumsulfat hergestellte Lösung reiner Saccharose von *Kahlbaum* - Berlin, welche für sich polarisiert, 9,8% ergab, sowohl nach dem Zufügen von Bleiessig wie auch trockenen Acetats, genau denselben polarimetrischen Wert zeigte. Verf. hält es sonach

für unnötig, Bleiniederschläge in Zuckerlösungen in Rechnung zu ziehen. *Fritzsche.*

**Martin L. Griffin.** Einheitliche Methoden zur Probennahme. Ein Rückblick mit einigen Vorschlägen. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 183—185. 28./2. [20./1.] 1905. Neu-York.)

Der Verf. weist darauf hin, daß für die Probennahme und die Vorbereitung der Probe für die Analyse wenig allgemeine und geeignete Vorschriften vorhanden sind. Dieser Gegenstand verdient die gleiche Aufmerksamkeit wie die Analyse selbst. Der Verf. regt an, daß Fachleute ihre Erfahrungen auf dem Gebiete der Probennahme mitteilen. *V.*

**E. C. Worden und John Motion.** Die Darstellung volumetrischer Lösungen. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 178—182. 28./2. [20./1.] 1905. Neu-York.)

Die Verff. geben genaue Tabellen der spezifischen Gewichte reiner Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure in Stärken von  $1/4$ — $1/10$ -n. an. Mit Hilfe dieser Tabellen lassen sich Normallösungen nach dem spez. Gew. mit größter Genauigkeit herstellen. *V.*

**B. Schwezow.** Benzol als Indikator für die Jodometrie. (Z. anal. Chem. 44, 85—88. Februar 1905.)

Der Verf. hat verschiedene Substanzen auf ihre Brauchbarkeit als Indikatoren für die Jodometrie geprüft; untersucht wurden lösliche Stärke, Kartoffelstärke, Benzol, Toluol, Chloroform, Bromoform und Schwefelkohlenstoff. Es ergab sich, daß Benzol der empfindlichste Indikator ist; die Empfindlichkeit der Stärke ist bedeutend geringer als die des Benzols und wird noch bei Hinzufügung von letzterem vermindert. Bei Anwendung von Benzol als Indikator muß aber das Titrieren in Flaschen mit eingeschliffenem Stöpsel unter beständigem Schütteln geschehen. *V.*

**E. Rupp.** Über die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens. (Ar. d. Pharmacie 243, 98—104. 13./4. [22./2.] 1905. Berlin.)

Verf. zeigt experimentell, daß Jodsäure für oxydimetrische Zwecke nur da benutzt werden kann, wo die aus dem zu analysierenden Objekte hervorgehenden Oxydations- bzw. Zerfallprodukte indifferent gegen Jod, Jodwasserstoff und Jodkalium sind. So lassen sich arsenige Säure und Rhodanwasserstoff wegen der Nebenreaktionen nicht damit titrieren, wohl aber die Ameisensäure, weil diese völlig indifferente Oxydationsprodukte gibt. Vergleichsweise führte Verf. ganz analog Bestimmungen der Ameisensäure mit Bromsäure aus. Der Vergleich beider Bestimmungen

fiel zugunsten letzterer aus. Alle Beschränkungen, die für die Anwendung von Jodsäure gelten, kommen bei Bromsäure außer Betracht, weil das abgespaltene Brom nicht wieder oxydierbar und leicht flüchtig ist. Verf. empfiehlt, die Jod-säure als jodometrisches Oxydationsagenz überhaupt vollkommen auszuschalten. *Fritzsche.*

**G. v. Knorre.** Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen. (Z. anal. Chem. 44, 88—96. Februar 1905. [Dezember 1904.] Charlottenburg.)

Die Ausführungen des Verf. richten sich gegen Angaben von M. Dittrich und K. Hassel (Z. anal. Chem. 43, 382—387 [1904]), in welchen frühere Angaben des Verf. betreffend die Unbrauchbarkeit des Persulfates zu quantitativen Bestimmungen bestritten werden (Z. anal. Chem. 43, 1—14 [1904]). Der Verf. hält, gestützt auf eigene Versuche und auf Versuche von F. W. Küster, alle seine früheren Angaben, insbesondere, daß die Fällung des Mangans durch Persulfat für genaue gewichtsanalytische Trennungen (mit Ausnahme der des Mangans vom Chrom) nicht verwendbar ist, vollständig aufrecht. (Vgl. auch diese Z. 14, 1154, 1161 [1901].)

V.

**Ad. Lecrenier.** Analysenmethoden des Laboratoriums der Glasfabriken von Val-Saint-Lambert. (Bll. Soc. Chim. Belgique 18, 404—412. Nov.-Dez. 1904.)

Der Verf. teilt die im Laboratorium der Glasfabriken von Val-Saint-Lambert im Gebrauch befindlichen Untersuchungsmethoden von Sand, Soda, Pottasche, Kalkstein, Blei, Glas, Kali- und Natronsalpeter, Mangan und Flüssigsäure mit.

V.

**J. H. B. Jenkins und D. G. Riddick.** Die mikroskopische Prüfung der Metalle. (Analyst 30, 2—15. Januar 1905. [13./4. 1904.])

Die Verf. beschreiben zunächst den Apparat und das Verfahren zur mikroskopischen Prüfung der Metalle. Verschiedene Metalle wurden sowohl bei polierter wie bei geätzter Oberfläche untersucht. Die Untersuchungen wurden bei vertikaler Beleuchtung ausgeführt. An Hand zahlreicher Mikrophotographien werden die Resultate erläutert. V.

**F. P. Veitch.** Die Bestimmung von Kali in Böden, Pflanzen und Düngemittel. (J. Am. Chem. Soc. 27, 56—61. Januar 1905. [2./11. 1904.])

Der Verf. empfiehlt die von Moore (J. Am. Chem. Soc. 20, 342) angegebene Methode, die nach Versuchen des Verf. genaue Resultate gibt und schnell ausführbar ist. Bei kalkarmen Böden ist es nicht notwendig, das Kaliumplatinchlorid mit salzsäurehaltigem Alkohol auszuwaschen, wie Moore angibt, es genügt 90%iger Alkohol. Bei Düngemitteln benutzt man zweckmäßig salzsäurehaltigen Alkohol.

V.

**C. Chester Ohlum.** Die Bestimmung von Natrium-carboat bei Gegenwart von Natriumfluorid. (J. Am. Chem. Soc. 27, 167. Februar 1905. Lausdale, Pa.)

Bei Gegenwart von Natriumfluorid läßt sich Natriumcarbonat mit Methylorange als Indikator nicht titrieren, da der Farbenumschlag des Indikators sehr unscharf ist; nach Versuchen des Verf. führt in diesem Falle folgender Weg zum Ziele. Man löst 1 g des zu prüfenden Natriumfluorids in

100 ccm Wasser und fügt 25 ccm einer 5%igen neutralen Lösung Calciumchlorid hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumcarbonat. Das Gemisch wird mit  $1/10$ -n. Salzsäure und Methylorange als Indikator titriert; der Umschlag ist jetzt scharf. Die Anzahl der verbrauchten ccm  $1/10$ -n. Säure, mit 0,53 multipliziert, ergibt den Gehalt an Natriumcarbonat. Baryumchlorid an Stelle von Calciumchlorid anzuwenden, ist weniger empfehlenswert. V.

**E. Rupp und E. Rößler.** Über die titrimetrische Bestimmung von Ammoniumsalzen mit Alkali-hypobromit. (Ar. d. Pharmacie 243, 104—114. 13./4. [28./2.] 1905. Berlin.)

Verf. haben folgende, brauchbare Methode zur Bestimmung von Ammoniumsalzen mit Hypobromit ausgearbeitet. Ein geeignetes Volumen der Ammoniumsalzlösung läßt man in einem Stöpselglase unter Umschwenken zu einem bekannten, auf ca. 75 ccm verdünnten Volumen Bromlauge, die zur Hälfte bis zu einem Drittel im Überschuß verbleiben muß, fließen. Nach 5—10 Minuten werden nochmals ca. 50 ccm Wasser hinzugefügt, worauf die Lösung mit Salzsäure anzusäuern und sofort mit Jodkalium zu versetzen ist. Nach weiteren 2 Minuten wird das ausgeschiedene Jod titriert. Die Bromlauge besteht aus einer Auflösung von 10 g NaOH in 500 ccm Wasser mit einem Zusatz von 17 g Brom. Auch freies Ammoniak läßt sich nach dieser Methode jedoch mit folgender Abänderung bestimmen. Man gibt eine stark verdünnte Lösung desselben langsam zur Bromlauge und setzt tropfenweise verd. Salzsäure so lange zu, bis eben Gelbfärbung der Lösung durch eine Spur überschüssiger Säure auftritt. Nach 5 Minuten wird wie üblich zurücktitriert.

*Fritzsche.*

**L. Blum.** Zum qualitativen Nachweis geringer Mengen von Baryum und Strontium. (Z. anal. Chem. 44, 9—10. Januar 1905. [Nov. 1904.] Esch a. d. Alzette.)

Der Schwefelsäuregehalt des Schwefelammoniums kann dazu führen, daß bei dem allgemeinen Gange der qualitativen Analyse geringe Mengen Baryum oder Strontium übersehen werden, indem diese Elemente als Sulfate in den Schwefelammonium-niederschlag gehen. Auf diese Tatsache muß Rücksicht genommen werden, wenn es sich um den Nachweis geringer Mengen Baryum und Strontium handelt.

V.

**G. Berju und W. Kosinenko.** Untersuchungen über die Bestimmung des Ätzalkes in gebrannten Kalken und die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in Ammoniumnitratlösungen. (Landw. Vers.-Stat. 60, 419—425, 1904.)

Die von Bodenbender und Helle angegebene Methode zur Bestimmung des Ätzalkes in gebrannten Kalken, beruhend auf der Umsetzung des Ätzalkes mit Ammoniumnitrat, gibt bei Gegenwart von viel kohlensaurem Kalk, wie bereits vorwähnte selbst angaben, zu hohe Resultate. Verf. fanden, daß die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine viel größere sei, und versuchten, die Methode so zu gestalten, daß sie auch für die Bestimmung des Ätzalkes in Gemischen von kohlensaurem Kalk und Ätzalkal anwendbar würde. Sie geben hierfür

folgende Methode an: Bei einem Gehalt von mehr als 8% Calciumoxyd werden je nach dem Gehalt an Carbonat, der leicht im Scheiblerischen Apparate festgestellt werden kann, 3–5 g des Gemenges im Rotierapparat bei 40 Umdrehungen in der Minute mit  $11\frac{2}{10}$  Ammoniumnitratlösung geschüttelt und in einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung oder besser nach dem Absetzen des Niederschlages in der herauspipettierten Lösung das Calciumoxyd wie gewöhnlich durch Ammoniumoxalat bestimmt.

H. Sertz.

**A. Goske. Die Kurkumareaktion auf Borsäure.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 242–243. 15./8. 1905. Mülheim a. Ruhr.)

Das in Anlage d der Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschaugesetz vorgeschriebene Verfahren zum Borsäurenachweis ist nach den Erfahrungen des Verf. nicht einwandfrei. Er empfiehlt dafür die Verwendung der Kapillaranalyse unter Benutzung von Kurkumapapierstreifen von 20 cm Länge und 2 cm Breite, die in die vorbereitete Borsäurelösung cintauchen. Die aufgesaugte Flüssigkeit bildet bei Gegenwart geringster Borsäuremengen eine oberste bräunlichrote Zone, die sich nach leichtem Trocknen an der Luft mit Sodalösung blau färbt, es sind dadurch Mengen bis 0,0001% sicher nachweisbar. In allen so untersuchten Kochsalzproben fanden sich Borsäuremengen von meist unter 0,01%. C. Mai.

**Otto Mezger. Zum qualitativen Nachweis der Borsäure.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 243–245. 15./8. 1905. Stuttgart.)

15–20 g der Substanz werden mit Sodalösung durchfeuchtet, getrocknet und verascht. Ein kleiner Teil der Asche wird zum Nachweis der Borsäure mit Kurkumapapier verwendet, während der größere Teil mit 15–20 ccm Methylalkohol in ein mit Rückflußküller versehenes Erlenmeyerkölbchen gebracht wird. Nachdem durch den Kühler 2 ccm Schwefelsäure zugesetzt und mit Methylalkohol nachgespült wurde, wird das Kölbchen  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbad von  $70^\circ$  erwärmt, nach dem Erkalten Wasserstoff durchgeleitet und dieser entzündet.

C. Mai.

**A. Beythien. Über das Jörgensensche Verfahren der Borsäurebestimmung.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 283–286. 1./9. 1905. Dresden.)

Bei der Titration der Borsäure unter alleiniger Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, braucht allenfalls anwesende Phosphorsäure nicht entfernt zu werden. Für die Berechnung ist diejenige Alkalimenge zugrunde zu legen. Die von der in wässriger Lösung bereits neutralisierten Flüssigkeit nach dem Glycerinzusatz verbraucht wird. Der jedesmal zu ermittelnde Wert ist von der Menge der Borsäure und der Stärke der Lösung abhängig; der von Jörgensen angegebene Titer von 73 mg ist zu verwerfen. Bei Anwendung von zwei Indikatoren muß dagegen die Phosphorsäure entfernt werden; 1 ccm N. Lauge entspricht 62 mg Borsäure.

C. Mai.

**Robert E. Divine. Die Anwendung von Gerbsäure bei der Tonerdebestimmung.** (J. Am. Chem. Soc. **24**, 11. 16./1. 1905. [25./11. 1904.] Neu-York.)

Fügt man zu einer Lösung von ca. 0,1 g Tonerde

2 ccm einer  $2\frac{1}{2}\%$ igen Lösung von Gerbsäure und Ammoniak in geringem Überschuß und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, so fällt die Tonerde in einer leicht filtrierbaren und auswaschbaren Form aus. Wie der Verf. durch Versuchsreihen zeigt, wirkt die Gerbsäure nicht störend auf die nachfolgende Bestimmung von Kalk und Magnesia.

V.

**L. Blum. Qualitativer Nachweis des Zinns in seinen Oxydulverbindungen.** (Z. anal. Chem. **44**, 11 bis 12. Januar 1905. [Nov. 1904.] Esch a. d. Alzette.)

Versetzt man eine Zinnoxydul oder Zinncchlorür und Salzsäure enthaltende Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung, so wird eine dem Stannogehalt der Lösung entsprechende Menge Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert; letzteres wird auf die in vorstehendem Referat angegebene Weise nachgewiesen. Andere Ferrisalz reduzierende Substanzen dürfen nicht zugegen sein.

V.

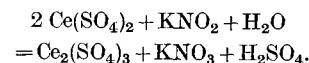
**Ernst Victor. Über Zinnanalysen.** (Chem.-Ztg. **29**, 179–180. 18./2. 1905.)

Der Verf. teilt einen bewährten Gang der Zinnanalyse mit, auf welchen wegen der zahlreichen beachtenswerten Einzelheiten hier nur verwiesen werden kann.

V.

**G. Barbieri. Titrierung der Nitrite mittels Cersalzen.** (Rendiconti Società Chimica Roma III, 49.)

Verf. hat beobachtet, daß die orangegelbliche Lösungen der Cersalze sich mit einem Nitrite entfärben. Dieses röhrt im wesentlichen davon her, daß das Nitrit zu Nitrat oxydiert wird, indem das Ce<sup>IV</sup>-Salz zu Ce<sup>III</sup>-Salz reduziert wird:



Die Reaktion verläuft quantitativ und kann mit bestem Resultate auf die Titrierung der Nitrite angewandt werden. Die Reaktion verläuft schnell und ganz in der Kälte, was einen Vorteil gegenüber der Permanganatmethode darstellt.

Bolis.

**Utz. Über das Verfahren Frerichs zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.** (Chem.-Ztg. **29**, 177–178. 18./2. 1905. Würzburg.)

Der Verf. hat das von Frerichs (Ar. d. Pharmazie **241**, 47 [1903]) angegebene Verfahren zur Salpetersäurebestimmung — Überführung der Nitrate in Chloride durch Eindampfen mit Salzsäure usw. — nachgeprüft und im allgemeinen gute Resultate erhalten. Auch für die Bestimmung von Salpeter in Wurst- und Fleischwaren erwies sich die Methode brauchbar. Wenn es sich aber um die Erzielung absolut richtiger Werte handelt, wird man immer auf das Schulze-Tiemannsche Verfahren zurückgreifen müssen.

V.

**Thomas E. Hewitt. Kolorimetrische Bestimmung des Phosphors.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 121 bis 124. Februar 1905. [26./11. 1904.] Pittsburgh, Pa.)

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Der Phosphor wird in üblicher Weise durch Molybdänlösung gefällt. Der Niederschlag wird in  $1\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst, und durch die Lösung wird Schwefelwasserstoff geleitet. Aus der Tiefe der entstehenden braunen Färbung wird die Menge des Molyb-

däns und daraus indirekt die des Phosphors kolorimetrisch ermittelt.

V.

**B. L. Hartwell, A. W. Bosworth und J. W. Kellogg.** **Phosphorsäurebestimmungen nach der Verbrennungsmethode mit Magnesiumhydrat und mittels Digestion mit Säuren.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 240—244. März 1905. Kingston, Rhode Island.)

Die Verff. haben die von A. Neumann beschriebene Säuremethode in etwas abgeänderter Weise mit der Methode der Association of Official Agricultural Chemists, bei welcher die organischen Stoffe durch Verbrennung mit Magnesiumnitrat zerstört werden, durch Bestimmung der Phosphorsäure in Turnips und der Haferpflanze verglichen und dabei mit der abgeänderten Neumannschen Methode nur durchschnittlich 3% höhere Resultate erzielt als mit der anderen Methode. Sie führen dies indessen nicht auf unvollkommenes Ausbringen mittels der Magnesiumnitratmethode zurück, sondern vielmehr auf Verunreinigungen, welche in dem durch das Säureverfahren erhaltenen Magnesiumpyrophosphat enthalten waren.

D.

**V. Schenke.** **Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Zitratmethode; eine bisher überschene Fehlerquelle und eine Modifikation zur Vermeidung derselben.** (Landw. Vers.-Stat. **62**, 3—10, 1905. Breslau.)

Verf. vergleicht in seinen Untersuchungen die gewöhnliche Zitratmethode nach der vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen gegebenen Vorschrift (wobei er auf eine bisher vorhandene Fehlerquelle aufmerksam macht), die Molybdänmethode nach M. Märcker und eine von ihm versuchte Modifikation der Zitratmethode. Bei letzterer leiteten ihn die bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten gegebenen Verhältnisse, wonach eine nahezu neutrale, wässrige Lösung der Phosphorsäure vorliegt. Der saure Phosphataufschluß wurde mit konz. Ammoniak nahezu neutralisiert, schnell abgekühlt, mit Zitratlösung und Magnesiamixtur versetzt, und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert. Die Übereinstimmung zwischen der Molybdänmethode und der so modifizierten Zitratmethode war eine sehr gute.

H. Sertz.

**Gerhardt.** **Eine technische Methode zur Bestimmung der freien Phosphorsäure in Superphosphaten.** (Chem.-Ztg. **29**, 178—179. 18./2. 1905.)

20 g Superphosphat werden in einem 1-Literkolben wie gewöhnlich  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt; dann fügt man 1 g Ferrocyanalkalium in Wasser gelöst hinzu, füllt auf, schüttelt um und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden mit einer gewogenen Menge Calciumcarbonat, dessen Gehalt genau bekannt ist, eine halbe Stunde ausgerührt. Das ungelöste Calciumcarbonat wird abfiltriert, ganz wenig ausgewaschen und entweder gewichtsanalytisch, gasvolumetrisch oder am besten titrimetrisch durch Lösen in  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure usw. bestimmt. In letzterem Falle wird das Resultat nicht durch etwa vorhandene Tonerde beeinflußt. Man erhält so die Gesamtacidität des Superphosphats, welche für die physikalische und chemische Beschaffenheit desselben ein ausschlaggebender Faktor ist.

V.

**H. Freihs und G. Rodenberg.** **Über elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.** Mitgeteilt aus dem pharm. Inst. der technischen Hochschule zu Braunschweig durch H. Beckurts. (Ar. d. Pharm. **243**, 348—353. 15./7. [16./5.] 1905. Berlin.)

Das Verfahren der Verff. stellt eine Kombination und gleichzeitige Verbesserung der Troutmanschen<sup>1</sup>), wie Mai- und Hurtischen<sup>2</sup> Methode vor. Der Apparat der letzteren wurde als brauchbar, jedoch zu langsam arbeitend, befunden und im Prinzip zur Hauptsache bei den späteren Bestimmungen der Verff. beibehalten. Während nach Mai und Hurt zur Reduktion sehr geringer Mengen arseniger Säure — bis zu 0,5 mg — zu Arsenwasserstoff eine dreistündige Stromeinwirkungsdauer nötig ist, gelang es Verff., durch Anbringung eines porösen Tondiaphragmas an Stelle des Troutmanschen wenig haltbaren aus Pergamentpapier, Mengen arseniger Säure sogar bis zu 20 mg mit gleicher Genauigkeit bereits in einer halben Stunde in Arsenwasserstoff überzuführen. Eine Abbildung und Erklärung des neuen Apparates ist im Original ersichtlich. Weitere Mitteilungen über die Bestimmung des Arsens in Gespinsten und Geweben nach der elektrolytischen Methode stehen durch H. Beckurts in Aussicht. Fritzsche.

**Edmund H. Miller und Frederick van Dyke Cruser.** **Die Anwendung des Wismutammoniummolybdates für die Gewichtsanalyse.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 116—121. Februar 1905. [9./12. 1904.] Columbia University.)

Die Verff. haben die Methoden zur Bestimmung des Wismuts durch Ammoniummolybdat von Riederer (J. Am. Chem. Soc. **25**, 907 [1903]) und Miller und Frank (J. Am. Chem. Soc. **25**, 926 [1903]) geprüft und empfehlen folgende Arbeitsweise. Die Wismutnitratlösung wird mit der 4—5-fachen Menge sauren Ammoniummolybdates versetzt, wodurch noch keine Fällung eintritt. Dann fügt man einige Tropfen Kongorot hinzu, gibt aus einer Bürette verd. Ammoniak bis zum Eintritt der Rosafärbung und dann 1—2 Tropfen Salpetersäure hinzu, verdünnt zu 150—200 ccm und erwärmt langsam unter Umrühren auf 50—60°. Darauf filtriert man durch einen Platin-Gocchiegel und wäscht mit einer 3%igen Ammoniumnitratlösung aus, bis das Volumen des Filtrats ca. 400—500 ccm beträgt. Der Niederschlag wird im Luftbad bei 160° getrocknet und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig zum Glühen erhitzt. Die letzte Operation wiederholt man, bis die Farbe des Niederschlags hellgelb und das Gewicht desselben konstant geworden ist.

Aus ihren Versuchen ziehen die Verff. noch folgende Schlüsse. Die Bestimmung des Wismuts durch Eindampfen der salpetersauren Lösung muß in einer Porzellanschale geschehen, da sonst leicht Reduktion eintritt. Bei der Fällung des Wismuts durch Ammoniummolybdat ist Kongorot dem Methylorange vorzuziehen, ebenso Ammoniumnitrat dem Ammoniumsulfat beim Auswaschen. Die Bestimmung als  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$  ist genau, wenn

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **23**, 177, (1904).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr. u. Genußm. 1905, 193.

beim Veraschen nur auf dunkle Rotglut erhitzt wurde.

V.

**Béard. Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des Vanadins.** (Ann. Chim. anal. appl. 10, 41—45. 15./2. 1905.)

Der Verf. hat verschiedene Methoden zur Bestimmung des Vanadins nachgeprüft und kommt zu folgendem Urteil über die Genauigkeit der Methoden. Die Methode von Rose, die von Rose und Wöhler, die des Verf. für Lösungen von Hypovanaditen, die oxydimetrischen und schließlich die jodometrische nach Holverscheidt sind sehr genaue und für die Bestimmung des Vanadins sehr geeignete Methoden. Dann folgen das Verfahren von Berzelius und die Nitroso- $\beta$ -naphtholmethode von Terrisse und Léon, beide mit einigen Abänderungen. Die übrigen Methoden geben weniger gute, im allgemeinen zu niedrige Resultate.

V.

**Menet und Euro. Über die Bestimmung des Schwefels in den Kiesen nach den Methoden Lunge und Silberberger.** (Annuario Società Chimica Milano 11, 54.)

Wie bekannt hat Dr. Silberberger hervorgehoben, daß die Lunge'sche Methode für die Bestimmung des Schwefels in den Kiesen nicht ganz befriedigende Resultate liefert, da Baryumsulfat sich in saurer Lösung etwas löst, und da der Baryumsulfatniederschlag immer Spuren von Baryumchlorid sehr festhält. Dr. Silberberger hat eine neue Methode vorgeschlagen, welche im wesentlichen darin besteht, mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von Strontiumchlorid, die mit HCl angesäuerte Lösung niederzuschlagen. Aus der Silberbergerschen Mitteilung ist aber nicht verständlich, wie man die Strontiumchloridlösung herstellen muß, was um so wichtiger ist, da  $\text{SrCl}_2$  sich nur in sehr kleinen Spuren in absolutem Alkohol löst, und seine Löslichkeit sehr von dem Grade des angewandten Alkohols abhängt. Verff. haben beide Methoden sehr exakt geprüft und sind zu folgendem Schluß gelangt: indem die Fehler der Lunge'schen Methode, über die Silberberger klagt, durch gewissenhafte Arbeit aufgehoben werden können, stellt die Silberbergersche Methode keinen besonderen Vorteil dar. Nur wenn die 10%ige  $\text{SrCl}_2$ -Lösung mit einer Mischung von 10 T. Alkohol und 90 T. Wasser hergestellt wird, kann man ein schnelles und gutes Abfiltrieren erreichen; ist die Lösung konzentrierter, so erhält man trübe Flüssigkeiten. Die Resultate sind 0,30—0,50% höher als die mit der Lunge'schen Methode erhaltenen. *Bolis.*

**H. Salvin Pattinson. Bestimmung des Schwefels in Pyriten nach Lunge's Methode.** (J. Soc. Chem. Ind. 24, 7—10. 16./1. 1905. [15./12. 1904.] Newcastle.)

Der Verf. verglich die Methoden zur Schwefelbestimmung von Silberberger und von Lunge miteinander. Silberberger's Methode gibt bei exakter Ausführung genaue Resultate, doch ist sie viel umständlicher als Lunge's Methode. Die Fehlerquellen der letzteren Methode wurden eingehend untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben. 1. Ein erheblicher Überschuß von Ammoniak kann eine Fällung von basischem

Eisensulfat veranlassen. 2. Die Neigung zur Bildung basischen Sulfats wächst mit der Temperatur. 3. Der Betrag an basischem Sulfat im Niederschlag vermindert sich in dem Maße, wie der Überschuß an Ammoniak steigt. Mit 5 ccm Überschuß erhält man bei kalter Fällung einen sulfatfreien Niederschlag; bei warmer Fällung ist der Niederschlag nicht ganz sulfatfrei. 4. Es ist nicht empfehlenswert, die Lösung durch Kochen von überschüssigem Ammoniak zu befreien. 5. Wenn es weniger auf einen sulfatfreien Niederschlag als auf rasches Filtrieren und Auswaschen ankommt, scheint es zweckmäßig, mit nicht weniger als 5 ccm Überschuß an Ammoniak zu arbeiten. — Die Gegenwart von Ammoniumsalzen hat wenig Einfluß auf die Löslichkeit des Baryumsulfats. Lunge's Methode wurde danach wie folgt abgeändert: 1. Das Eisenhydroxyd wurde bei 70° gefällt und 10 Minuten bei dieser Temperatur stehen gelassen. 2. Der Überschuß an Ammoniak beträgt 5 ccm Ammoniak D. 0,88. 3. Das Volumen der Flüssigkeit nach dem Auswaschen betrug ca. 340 ccm; ohne vorheriges Ein dampfen wurde das Filtrat genau neutralisiert und nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mit Chlorbaryum heiß gefällt. 4. Der Überschuß an Salzsäure betrug 1 ccm Säure, D. 1,17. — Lunge hat diese Angaben nachgeprüft; er kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Temperatur ist ohne Einfluß auf einen eventuellen Sulfatgehalt des Eisen niederschlags, doch bietet die Fällung bei 70° den Vorteil schnelleren Filtrierens usw. 2. Ein Überschuß von 2 ccm Ammoniak (D. 0,915) genügt, er kann aber auch ohne Schaden bis 7 ccm (= 5 ccm Ammoniak, D. 0,88) betragen. 3. Wenn der Überschuß an Salzsäure größer ist als 1 ccm, so werden merkliche Mengen Baryumchlorid durch das Baryumsulfat mit niedergeissen.

V.

**V. Hassreidter und P. van Zuylen. Die Bestimmung des Schwefels bei Gegenwart von Eisenoxyd und Sulfaten.** (Bll. Soc. Chim. Belgique 18, 313 bis 316. Nov.-Dez. 1904.)

Zur Bestimmung des Schwefels in Blenden, Pyriten, Schacken usw. wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt; die störende Wirkung des Eisenoxyds wird durch Reduktion mit Zinnchlorür beseitigt. Die zu untersuchende Substanz wird fein gepulvert und mit einer salzauren Lösung von Zinnchlorür behandelt. Dann kocht man das Gemisch ca. 30 Minuten mit Salzsäure und Zinngranalien in einem Kolben, der einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, andererseits mit einem 10-Kugelrohr verbunden ist. Das 10-Kugelrohr ist mit Brom-Salzsäure beschickt; um eine Vermehrung der Flüssigkeit im 10-Kugelrohr zu verhindern, ist der Kolben mit einem Kühler verbunden. Nach beendigtem Kochen treibt man die Gase mit Kohlensäure durch die 10-Kugelröhre, verjagt dann das überschüssige Brom und bestimmt die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat. Nach besonders angestellten Versuchen wirkt Kupfer bei diesem Verfahren nicht störend.

V.

**B. Neppi. Reduktion von Persulfaten mittels Oxalsäure und Titration derselben.** (Gaz. chim. ital. 35, I, 71; (Rendiconti Società Roma).

Alle Persulfate werden von einem Überschusse an Oxalsäure nach der Gleichung:



reduziert. Auf diese Gleichung kann man eine Methode gründen, um die Persulfate zu titrieren. — Die Persulfatlösung (ca. 2%) wird mit einem Überschusse einer  $1/10$ -n. Lösung von Oxalsäure versetzt; man erwärmt 20—25 Minuten auf dem Wasserbad und titriert, nachdem mit Schwefelsäure angesäuert ist, die zurückgebliebene Oxalsäure mit  $1/50$ -n. Kaliumpermanganat zurück. *Bolis.*

**John Pattinson und J. T. Dunn. Einige Fehlerquellen bei der Schwefelbestimmung.** (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 10—11. 16./1. 1905. [15./12. 1904.] Newcastle.)

Manche rote Gummistopfen, die bei der Benutzung von Waschflaschen Verwendung finden, geben an heißes Wasser oder Dampf Schwefelsäure, herührend von dem zur Vulkanisation angewandten Schwefel, ab, wodurch zu hohe Resultate erhalten werden können. Ferner enthalten viele Sorten Chlorbaryum lösliche Schwefelverbindungen, die bei Anwendung von Oxydationsmitteln zu Schwefelsäure oxydiert werden und dann ebenfalls zu Störungen Veranlassung geben. *V.*

**A. Gutbier und W. Wagenknecht. Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Tellurs nach G. Frerichs.** (J. prakt. Chem. (2) **71**, 54—56. Januar 1905. [5./12. 1904.] Erlangen.)

Die von G. Frerichs (J. prakt. Chem. (2) **66**, 261 [1900]) angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung des Tellurs, beruhend auf der gleichzeitigen Anwendung von Jodkalium und schwefriger Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, gibt nach Prüfung durch die Verff. unbrauchbare Resultate. Dem Tellurniederschlag ist stets Tellurtetrajodid beigegeben, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden konnte. Da sich die Bildung von Tellurtetrajodid unter keinen Umständen vermeiden lässt, so lässt sich das Tellur nach Frerichs Methode nicht bestimmen. *V.*

**Chilesotti und Rozzi. Über die elektrische Bestimmung des Molybdäns.** (Gaz. chim. ital. **35**, I, 228.)

Verff. haben gefunden, daß die Kolloek-Smithsche Methode für die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns in Gegenwart von Alkalosalzen schlechte Resultate liefert. In solchen Fällen muß man, damit die Methode noch gut anwendbar ist, eine Lösung wählen, welche ca. 0,1%  $\text{MoO}_3$  enthält. Außerdem muß man, falls die Menge der Alkalosalzen eine geringe ist, mit 0,5% Schwefelsäure anseuern. Wenn die Menge der Alkalosalzen größer ist, so muß man den ersten Niederschlag in Ammoniummolybdat umwandeln und dann noch einmal mit 0,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolysierten. *Bolis.*

**R. R. Tatlock und R. T. Thomson. Die Bestimmung geringer Mengen Brom und Chlor in Jod.** (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 187—188. 28./2. [31./1.] 1905. Glasgow.)

Für die Bestimmung von Chlor und Brom in Jod wird folgendes Verfahren empfohlen: 5—10 g der zu untersuchenden Jodprobe werden mit 50 bis

100 ccm Wasser angerührt und nach und nach mit so viel Zinkstaub oder Zinkschnitzeln behandelt, als nötig ist, alles Jod in Jodzink zu verwandeln; dabei darf keine Temperaturerhöhung eintreten. Man filtriert die Lösung, wäscht das unlösliche 3mal aus und fügt 3,5—7 g Natriumnitrit hinzu. Darauf fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis alles Jod frei gemacht ist; Brom kann nur in Freiheit gesetzt werden, wenn die Lösung zu stark sauer oder heiß wird. Das ausgeschiedene Jod wird abfiltriert, und das Filtrat wird zur Entfernung gelösten Jods mit Benzol ausgeschüttelt. Dann wird das Filtrat nochmal mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure behandelt und mit Benzol ausgeschüttelt, um die letzten Spuren Jod zu entfernen. Die jodfreie Flüssigkeit erwärmt man, um gelöstes Benzol auszutreiben, fällt Brom und Chlor als Silbersalze und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Aus dem Niederschlag löst man das Chlorsilber durch Extrahieren mit einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 90 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak (0,880). Das zurückbleibende Bromsilber wird gewogen. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Silberlösung mit verd. Salpetersäure fällt man das Chlor und bestimmt es wie üblich. *V.*

**M. Scholtz. Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate.** (Ar. d. Pharmacie **243**, 353—358. 15./7. [16./5.] 1905 Greifswald.) Eine äußerst einfache und sehr exakte Titrationsmethode, die für Chlorate und Bromate gleich gut geeignet ist und auf die Reduktion derselben zu Chlorid bzw. Bromid durch salpetrige Säure in der Kälte beruht, liegt — den bis jetzt ermittelten Befunden nach zu urteilen — im folgenden vor: Zu einer 0,2—0,3%igen, wässrigen Lösung eines dieser Salze werden 10 ccm Salpetersäure, D. 1,2, und 10 ccm 10%ige Natriumnitritlösung und nach 15 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur 30 ccm  $1/10$ -n. Silbernitratlösung und 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung zugefügt, w nach der Überschuß der Silberlösung mit  $1/10$ -n. Rhodanammoniumlösung zu ermitteln ist. 1 ccm der Silberlösung = 0,012 245 g  $\text{KClO}_3$  = 0,0167 g  $\text{KBrO}_3$ . — Ist das Nitrit chlorathaltig, so ist zunächst eine Titration ohne das zu bestimmende Salz auszuführen und der gefundene Wert in Rechnung zu ziehen. Bei chloridhaltigem Chlorat ist jeder Stoff aus zwei verschiedenen Proben, also nicht in einem Gange, zu bestimmen. *Fritzsche.*

**H. Cormimboeuf. Braunsteinanalysen.** (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 51—52. 15./2. 1905.)

Zur Bestimmung geringer Mengen von Eisen im Braunstein verfährt man wie folgt: 2 g Braunstein werden schwach gebrüht und in 25—30 ccm konz. Salzsäure gelöst. Die Lösung neutralisiert man fast mit Soda, gibt dann reines Zinkoxyd hinzu, bis zur vollständigen Neutralisation, und noch einen erheblichen Überschuß zur Fällung des Eisens; Mangan wird nicht gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, ausgewaschen, in verd. Schwefelsäure gelöst und mit Zink reduziert. Dann titriert man das Eisen mit Permanganat. *V.*

**Dinan. Analyse der Weißmetalle.** (Moniteur Scient. **19**, 92—95. Februar 1905.)

1. Trennung und Bestimmung von

**Kupfer, Zinn, Antimon und Blei.** 1 g der Legierung wird in Salpetersäure ( $40^{\circ}$  Bé.) gelöst; die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet und mit Wasser aufgenommen. Zinn und Antimon, mit 2—3% Blei und Kupfer, bleiben zurück; der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit ca. 100—150 ccm Wasser in ein Becherglas gebracht und nach Zusatz von 7 g Oxalsäure und 7 g oxalsaurem Ammonium  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht. Man verdünnt zu 250 ccm, leitet, ohne eine von Blei herriehende Trübung zu beachten, bei  $90$ — $95^{\circ}$  2 Stunden Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Das Filtrat, welches alles Zinn enthält, wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann wird das Zinn elektrolytisch bei  $65$ — $70^{\circ}$  mit einem Strome von 3,5—4 Volt und 0,5—0,7 Amp. pro qdm gefällt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Den Niederschlag der Sulfide kocht man mit Kalilauge, bis alles Antimon gelöst ist, filtriert und bestimmt im Filtrat das Antimon entweder elektrolytisch (bei  $50$ — $60^{\circ}$  mit 1,5—2 Volt und 1 Amp. pro qdm) oder nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure jodometrisch nach Thompson (Moniteur Scient. 1897, 301). Die Sulfide von Blei und Kupfer löst man nach dem Veraschen des Filters in Salpetersäure, vereinigt diese Lösung mit dem ersten Filtrate von Antimon und Zinn, scheidet Blei als Sulfat ab und bestimmt Kupfer elektrolytisch im Filtrate vom Bleiniederschlage.

**2. Neue Methode zur Bestimmung des Phosphors in Phosphorbronzen.** 3—5 g der Bronze behandelt man mit Salpetersäure (1:1). Der Rückstand enthält allen Phosphor am Zinn gebunden. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht gut aus und bringt ihn durch Zusatz von 7 g Oxalsäure und 7 g oxalsaurem Ammonium vollständig in Lösung. Man gibt zu der Lösung noch etwas Oxalsäure und fällt das Zinn elektrolytisch bei  $65$ — $70^{\circ}$  mit 3,5—4 Volt und 0,5—0,7 Amp. pro qdm. In der entzinnten Lösung wird dann der Phosphor durch Fällung mit Molybdänlösung oder — nach Zusatz von Zitronensäure — mit Magnesialösung gefällt. V.

**L. Blum. Qualitativer Nachweis von Eisenoxydul neben Eisenoxyd.** (Z. anal. Chem. 44, 10—11. Januar 1905. [Nov. 1904.] Esch a. d. Alzette.)

Die bekannte Reaktion zum Nachweise der Salpetersäure mittels Ferrosulfat und Schwefelsäure benutzt der Verf. umgekehrt zum Nachweise von Eisenoxydulsalzen. Die zu prüfende Lösung wird in einem Reagensglase mit konz. Schwefelsäure versetzt; nach dem Abkühlen gibt man einen Kristall Kaliumnitrat hinein, bewegt das Glas ein wenig und beobachtet, ob Färbung eintritt. V.

**M. Dennstedt. Vereinfachte Elementaranalyse. Schnellmethode.** (Chem.-Ztg. 29, 52—54. 18./1905. Hamburg. S. diese Z. 17, 30, 287, 1182 [1904]; 18, 1134 [1905].)

Die Verbrennung geschieht auch in diesem Falle im Sauerstoffstrom mit Platinquarz als Kontaktsubstanz. Durch Verstärkung des Sauerstoffstromes ließ sich die zur Verbrennung erforderliche Zeit erheblich abkürzen. Es mußte aber der zur Vergasung der Substanz dienende Sauerstoffstrom

von dem zur Verbrennung dienenden getrennt werden. Dies wurde schließlich am besten dadurch erreicht, daß das Schiffchen mit der Substanz nicht direkt in das Verbrennungsrohr eingeführt wurde, sondern daß es in ein hinten zugeschmolzenes Rohr eingesetzt und dieses — das zugeschmolzene Ende dem Sauerstoffstrom entgegen — in das Verbrennungsrohr eingeführt wurde. Die Absorptionsapparate funktionieren bei dem verstärkten Gasstrom, höchstens 100 ccm in der Minute, durchaus sicher; das Bleisuperoxyd muß zur Absorption von Schwefel und Stickstoff in Form grober Stücke, die über den Rand der Schiffchen hinausragen, angewandt werden. Die eigentliche Verbrennung ist gewöhnlich in 15—20 Minuten beendet. V.

**W. Fresenius und L. Grähnuth. Zur Handelsanalyse von Formaldehyd.** (Z. anal. Chem. 44, 13 bis 24. Januar 1905. Wiesbaden.)

Die Ammoniakmethode von Legler (Berl. Berichte 16, 1333) gibt, wie hinreichend bekannt ist, und wie von den Verff. bestätigt wird, bei 40%igem Formaldehyd um 1—1,5% zu niedrige Werte und ist höchstens zu einer orientierenden Prüfung geeignet. Die Lauge methode (Berl. Berichte 16, 1333 und Z. anal. Chem. 39, 61) gibt nur dann brauchbare Resultate, wenn der Inhalt der Druckfläschchen nach Einwirkung der Lauge farblos geblieben ist. Da diese Bedingung häufig schwer zu erfüllen ist, ist auch diese Methode nicht empfehlenswert. Dagegen werden als sehr brauchbar empfohlen die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner (Berl. Berichte 31, 2979 u. 32, 2141) und die jodometrische Methode von Romijn (Z. anal. Chem. 36, 18). Für diese beiden Methoden geben die Verff. auf Grund zahlreicher Versuche neu ausgearbeitete Vorschriften an, auf die hier nur verwiesen werden kann. Die Verff. empfehlen bei Handelsanalysen, besonders bei Schiedsanalysen, diese beiden Verfahren nebeneinander zu benutzen und das Mittel der nach beiden Verfahren erhaltenen und hinreichend übereinstimmenden Werte als den wahren Formaldehydgehalt anzusehen. V.

**G. v. Knorre. Zur Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrat und über die Schwefelbestimmung in Pyriten.** (Chem. Ind. 28, 2—13. 1./1. 1905.)

Der Verf. hat, veranlaßt durch eine Anregung der „Internationalen Analysenkommission“ die Methoden zur Pyritanalyse von Lunge einerseits und Silberberger andererseits einer genauen Nachprüfung unterzogen. Das Verfahren von Lunge gibt bei genauer Innehaltung der Vorschrift entgegen den Angaben Silberbergers genaue Resultate. Demgegenüber gibt Silberbergers Methode etwas niedrigere Zahlen und zeigt alle schon von Lunge gerügten Übelstände (s. diese Z. 17, 949, 953 [1904].)

Die Benzidinchlorhydratmethode von Müller und Dürkens (Z. anal. Chem. 42, 477—492 [1900]) und Rascig (diese Z. 16, 617—619 u. 818 bis 823 [1903]) wurde an verschiedenen Salzen eingehend geprüft. Bei Kalialaun wie bei Chromalaun erhält man nach Müller nur die an Kalium gebundene Schwefelsäure, nach Rascig s

Verfahren dagegen die Gesamtschwefelsäure. Ferrisalze stören die Reaktion durch Oxydation des Benzidins. Nach Reduktion der Ferrisalze durch Schwefelwasserstoff und Abfiltrieren des Schwefels wurden gute Resultate erhalten. Weinsäure und Zitronensäure erwiesen sich als nicht brauchbar; bei geringen Mengen von Ferrisalz ist Hydroxylaminchlorhydrat, welches dann direkt der Benzidinlösung zugesetzt wird, empfehlenswert. Nach Ansicht des Verf. ist die Benzidinmethode, nach R a s c h i g modifiziert, ein schönes und elegantes Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure; außerdem ist die Methode vielseitig anwendbar und für alle technischen und die meisten wissenschaftlichen Zwecke ausreichend genau. V.

### I. 9. Apparate und Maschinen.

**Louis Kahlenberg.** Über eine neue dynamische Methode, Dampfspannungen von Lösungen zu messen. (Science 22, 74—75. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die Methode besteht darin, daß eine bekannte Menge Luft langsam über die Flüssigkeit, deren Dampfspannung gemessen werden soll, geleitet wird. Die Flüssigkeit befindet sich dabei in einer großen horizontalen Glasküvette, die beständig in Bewegung gehalten wird, um vollständige Sättigung der Luft mit dem Dampf zu erzielen, ohne indessen ein Spritzen der Flüssigkeit zu verursachen. Die so von der Luft übergeführte Stoffmenge wird in einen geeigneten Apparat gebracht und gewogen. Bei Lösungen wird auch das reine Lösungsmittel gewogen. D.

**H. R. Carveth und J. P. Magnusson.** Apparat zur Erhitzung von Dampf. (Science 22, 75. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. geben zunächst eine Übersicht der verschiedenen Apparate, welche für die Bestimmung der Molekulargewichte nach der Dampferhitzungsmethode vorgeschlagen worden sind, und beschreiben sodann einen neuen Apparat. Derselbe unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, daß sich die Kochflasche, in welche die kondensierte Flüssigkeit wieder zurückkehrt, die aber von dem Dampferhitzer getrennt ist, im Falle des Zerbrechens leicht ersetzen läßt. D.

**Hache.** Der heutige Stand der elektrischen Beleuchtungstechnik. Die Dauerbrand- und Flammenbogenlampen. (Kohle & Erz, Technischer Zentralanzeiger für Berg-, Hütten- und Maschinenwesen 1905, 790—798.)

Eine besondere Stellung unter den modernen Dauerbrandbogenlampen nehmen die Lampen der Regina-Bogenlampenfabrik, G. m. b. H. in Köln-Sulz, ein. Die Reginalampen, deren äußere Form z. B. aus Fig. 1 hervorgeht, zeichnen sich vor ähnlichen Konstruktionen durch besonders guten Abschluß des Lichtbogens gegen die Atmosphäre aus. In das dicht schließende Gehäuse ist ein patentiertes Regelwerk so eingebaut, daß Lampenkörper und Lichtbogenglas einen einzigen abgeschlossenen Raum geben. Der Lampenkörper (s. Fig. 2) besteht im wesentlichen aus einem Gestellrohr, welches luftdicht verschraubt ist und oben eine Magnetspule

trägt, während an dem zylinderförmigen unteren Ende sich ein Abschlußteller befindet, auf den das Lichtbogenglas gleichfalls luftdicht aufgeschraubt ist. Der bewegliche Magnetkern mit Luftbremse und Kohlenklemmvorrichtung arbeitet fast reibungsfrei. Die Kohlenklemmvorrichtung hat an Stelle der sonst üblichen Schrauben drei (bei Wechselstromlampen zwei) Klemmbacken, welche die Koh-



Fig. 1.

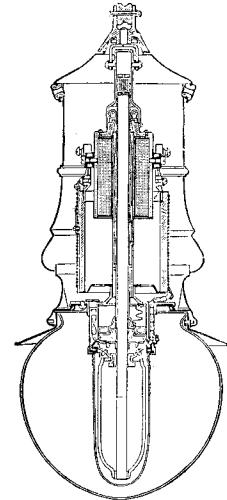


Fig. 2.

len, sobald der Magnetkern eingezogen wird, in die Höhe nehmen, so daß der Lichtbogen entsteht. Wird die Lampe ausgeschaltet, so fällt die obere Kohle einfach auf die untere. Die Bedienung ist äußerst einfach, da die obere Kohle ohne weitere Befestigung eingesetzt werden kann. Der Vor-

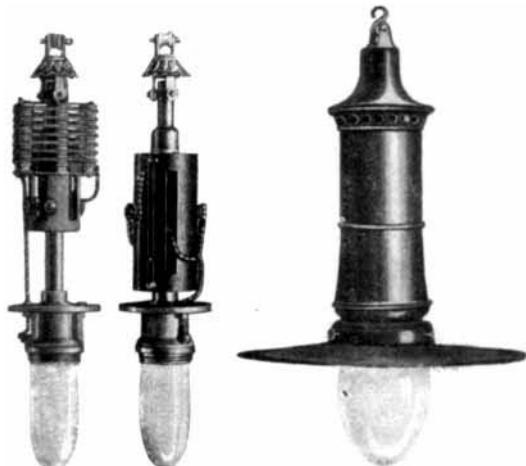


Fig. 3.

schaltwiderstand wird bei Lampen bis zu 700 Watt in die Lampe eingebaut (Fig. 3 u. 4). Die Reginalampen werden entweder als Hauptstromlampen (Fig. 3) für Spannung von 100—300 Volt und 3 bis 8 Amp. gebaut; das weißeste Licht erhält man bei 100—130 Volt. Eine solche Lampe brennt etwa 350 Stunden, bis eine Erneuerung der Kohlen nötig wird. Für Gleichstrom von 200—550 Volt verwendet man Reginaserienlampen (Differenziallampen, Fig. 4), die bis zu 5 in einen Kreis eingeschaltet werden können. Auch für Wechselstrom

sind besondere Lampen konstruiert. Wie Verf. berechnet, bewirkt die einfachere Bedienung und bessere Stromausbeute bei den Reginabogenlampen gegenüber gewöhnlichen Bogenlampen eine Ersparnis von mindestens 15%. Günstig sind auch die Lichtausstrahlungsverhältnisse der Lampe, da die Hauptmenge des Lichtes nicht nach unten, sondern nach den Seiten gestrahl wird.

Für geringere Lichtbedürfnisse hat die Fabrik Reginulalampen (Fig. 5) für 1,5 und 2 Amp. und eine Spannung von 100–130 Volt konstruiert. Eine derartige Lampe brennt mit Kohlen von 5 mm Durchmesser 30–40 Stunden. Sowohl die großen wie die kleinen Lampen werden von der Fabrik in den verschiedenartigsten Fassungen, auch für die Zwecke der Photographie, der Vervielfältigungskunst und für indirektes Licht mit Milchglasreflektor geliefert. Da die Fabrik jetzt Großbetrieb ein gerichtet hat, können Lampen jeder Konstruktion vom Lager abgegeben werden. *R.*

**Mit zahlreichen Durchbrechungen und Führungen**

**verschene Wand zum Reinigen von Gasen und Dämpfen.** (Nr. 162 874. Kl. 12e. Vom 23./4. 1904 ab. v. Dolfes & Helle in Braunschweig.)

**Patentanspruch:** Mit zahlreichen Durchbrechungen und Führungen verschene Wand zum Reinigen von Gasen und Dämpfen unter Verwendung von Blechen mit aufgebogenen, durch Schlitzen der Bleche gebildeten Zungen, dadurch gekennzeichnet, daß zwei



solcher Bleche derart aneinandergefügt werden, daß ihre glatten Seiten, sei es ohne eine

trennende Zwischenschicht, sei es mit einer solchen, einander zugekehrt sind. —

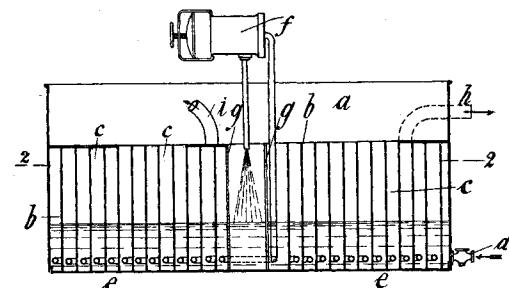
Die geschlitzten Bleche sollen zur Abscheidung von Öl aus Dampf, Staub aus Luft und dgl. dienen. Man kann die Durchgangsöffnungen der zusammengelegten Bleche durch Verschieben der Bleche aneinander so verkleinern, wie es der Zweck verlangt. Die Reinigung etwa zugesetzter Bleche geschieht sehr einfach dadurch, daß man sie im Sinne der Kanalerweiterung gegeneinander verschiebt. Es kann auch zwischen beide Bleche eine Filterschicht aus Drahtgewebe, Stoff usw. noch angebracht werden. *Wiegand.*

**Apparat zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft durch kontinuierliche fraktionierte Destillation flüssiger Luft.** (Nr. 162 323. Kl. 17g. Vom 3./7. 1902 ab. Dr. Raoul Pierre Picet in Wilmersdorf bei Berlin.)

**Patentanspruch:** Apparat zur Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft durch kontinuierliche fraktionierte Destillation flüssiger Luft mittels komprimierter gasförmiger Luft, dadurch gekennzeichnet, daß in einem zylindrischen Behälter (a) ein Flüssigkeitsbehälter (g) zentral angeordnet ist, von dem aus bis zur Außenwand des Behälters (a) eine durch Spiralwindungen (b) gebildete Rinne (c) aus Metall führt, welche die von (g) nach der Außenwand von (a) fließende flüssige Luft leitet und in der eine Rohrspirale (e) für die von außen nach dem Innern des Apparates strömende komprimierte Luft sich befindet, während über der Metallrinne (c) Tauchglocken, welche

eine oder mehrere Windungen der Metallrinne oder Teile solcher bedecken und in die flüssige Luft eingesenkt sind, zum gesonderten Auffangen und Ableiten der Destillationsprodukte vorgesehen sind. —

Die Luft tritt zuerst in die äußeren, von flüssigem, industriellem, bei etwa  $-183^{\circ}$  siedendem

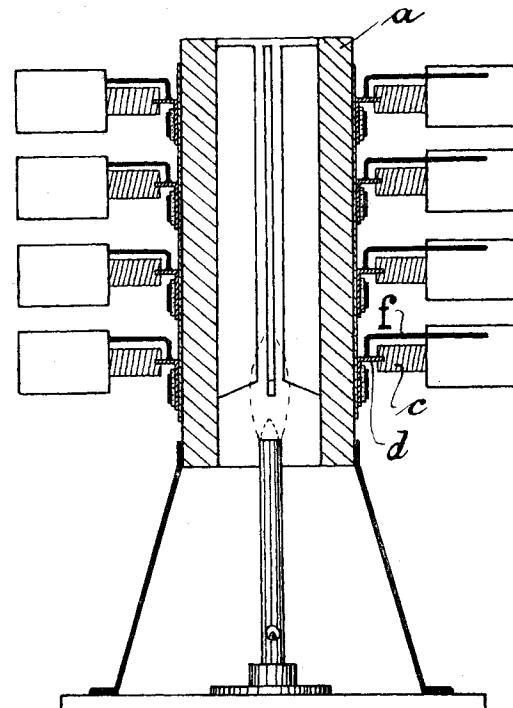


Sauerstoff umspülten Rohrschlangenwindungen ein. Auf ihrem weiteren Wege gelangt die Luft in Windungen, welche von einer im Verhältnis zur Zunahme des Gehaltes an Stickstoff immer kälter werdenden Flüssigkeit umspült werden. Das Ende ihres Laufes in der Mitte des Apparates vollzieht sich bei einer Temperatur von  $-199^{\circ}$ . *Wiegand.*

**Thermoelektrischer Ofen.** (Nr. 163 171. Kl. 21b.

Vom 13./11. 1903 ab. Albrecht Heil in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Thermoelektrischer Ofen mit innen heizbarem Hohlkörper, dessen Außenfläche mit einer



die Elektrizität nicht leitenden und die Thermoelemente tragenden Schicht überzogen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmezuleitung zu den Thermoelementen durch Heizbleche erfolgt, die auf die isolierende Schicht flach aufgepreßt sind und in Bruchteilen ihres eigenen wärmeleitenden Querschnittes je mit den zu erwärmenden Stellen des

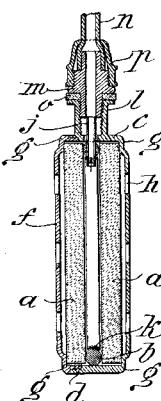
zugehörigen Thermoelementes in geeigneter Verbindung stehen. —

Die eigenartige Verbindung der Thermoelemente mit den Heizblechen gestattet, die Heizbleche nahezu auf die eigene Temperatur des Heizkörpers zu erhitzen, weil bei dem geringen Querschnitt der Verbindung zwischen den Heizblechen und den Warm-Enden der Thermoelemente keine schnelle Wärmeableitung erfolgt. So ist eine rationelle Erwärmung der Elemente möglich, und es wird ein erhebliches Temperaturgefälle zwischen den Warm- und Kalt-Enden selbst bei sehr kurzen, thermoelektrisch wirkenden Körpern erhalten, welche letzteren gerade den höchsten Wirkungsgrad ergeben. In der Figur ist d ein Heizblech, e und f sind die beiden thermoelektrisch wirkenden Körper.

*Karsten.*

**Saugfilter, bei welchem die Filterkammer durch zwei nebeneinander liegende Filterplatten mit dazwischen angeordnetem Dichtungsring gebildet wird.** Nr. 162 393. Kl. 12d. Vom 10.9. 1903 ab. *Oswald Löffler und Dr. Wilhelm Weidle in Wien.*

**Patentansprüche:** 1. Saugfilter, bei welchem die Filterkammer durch zwei nebeneinander liegende Filterplatten mit dazwischen angeordnetem Dichtungsring gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Dichtungsring (b) lose zwischen den beiden Filterplatten (a) eingelegt ist und unmittelbar vom Abflußstutzen (j) für das Filtrat durchsetzt wird.



2. Eine Ausführungsform des Saugfilters nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (b) von einem gleichfalls vom Abflußstutzen (j) durchsetzten Stützring (k) getragen wird. —

Die Einrichtung hat den Vorzug, daß auch der Abflußstutzen gut abgedichtet wird. *Karsten.*

**Selbsttätiger Überdruckregler bei geschlossenen Gefäßen.** (Nr. 162 701. Kl. 12a. Vom 14.12. 1902 ab. *Gebrüder Sachsenberg, G. m. b. H., in Roßlau a. E.*)

**Patentanspruch:** Selbsttätiger Überdruckregler bei geschlossenen Gefäßen, in welchen chemische Reaktionen unter Entwicklung von Dämpfen oder Gasen vor sich gehen, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit dem Gefäß verbundener Raum durch einen belasteten Kolben abgeschlossen ist, der beim Überdruck durch Übertragungsmittel ein Rührwerk oder die Bewegung des Gefäßes abstellt. —

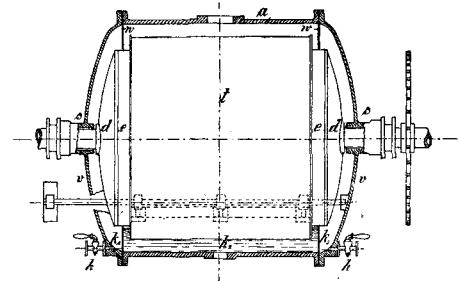
Die vorliegende Vorrichtung läßt sich zweckmäßig beispielsweise beim Lösen von Kalk in der Trommel anbringen, wodurch jede Gefahr, aber auch jeder Verlust von Wasserdampf vermieden wird. Wenn der Druck im Gefäß zu hoch steigt, wird durch die vorliegende Vorrichtung das Rührwerk abgestellt, so daß die Trommel zur Ruhe kommt, und die heftige Dampfentwicklung bald aufhört. Wenn der Druck im Gefäß durch Kondensation des Wasserdampfes wieder sinkt, setzt sich das Rührwerk selbsttätig wieder in Bewegung.

Eine Ausführungsform ist der Patentschrift beigegeben. *Wiegand.*

**Vakuumtrockentrommel.** (Nr. 162 237. Kl. 12a. Vom 28.8. 1903 ab. *Emil Paßburg in Berlin.*)

**Patentansprüche:** 1. Apparat, um Flüssigkeiten im Vakuum zur Trockne einzudampfen, bei welchem eine beheizte rotierende Trommel in die einzudampfende Flüssigkeit eintaucht, dadurch gekennzeichnet, daß, um einerseits ein Benetzen der Stirnwände der Heiztrommel und damit ein Verbrennen des sich hier ansetzenden Verdampfungsrückstandes, und andererseits das Eindringen des Schmieröls der Trommelachsen in die einzudampfende Flüssigkeit zu verhindern, das Innere des Vakuumgehäuses (a) durch kreisförmig ausgeschnittene Bleche (w), die den Endstücken (e) der Heiztrommel (t) angepaßt sind, in drei Kammern ( $k_1$ ,  $k_2$ , und  $k_3$ ) geteilt ist zum Zweck, die einzudampfende Flüssigkeit nur in die mittlere Kammer ( $k_2$ ) bringen und die beiden anderen als leere Schutzkammern benutzen zu können.

2. Eine Ausführungsform des Apparates nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschlußdeckel (v) des Vakuumgehäuses (a) mit kreis-



förmigen Angüssen versehen sind, in welche Dichtungsringe eingefügt sein können. *Wiegand.*

## I. 10. Patentwesen.

**Julius Popper. Über Wesen und Bedeutung der Patentunion.** (Österr. Chem.-Ztg. 8, 321—327. 15.7. 1905. Prag.)

Der Plan der Bildung einer Staatenunion für den Schutz der Erfinder datiert aus den Tagen der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, doch wurde er erst durch die Pariser Konvention am 6.3. 1883 realisiert. Bei der ersten im Jahre 1886 zu Rom tagenden Revisionskonferenz wurde festgesetzt, daß es jedem Staate überlassen bleibe, in welchem Sinne er die „Ausübung“ einer Erfindung interpretieren wolle. Auf der zweiten Revisionskonferenz in Madrid 1890 wurden bezüglich der wechselseitigen Unabhängigkeit der den verschiedenen Staaten erteilten Patente eine Reihe von Beschlüssen gefaßt, welche später zur Ausführung gelangt sind. Eine wesentliche Ausgestaltung erfuhr der Unionsvertrag auf der im Jahre 1900 stattgehabten Brüsseler Konferenz. Das Prioritätsrecht für Erfindungspatente wurde von 6 auf 12 Monate ausgedehnt, es wurde ferner die ausdrückliche Bestimmung aufgenommen, daß Patente, deren Erteilung in den verschiedenen vertragschließenden Staaten von den

durch den Unionvertrag begünstigten Personen beantragt wird, von den für dieselbe Erfindung in anderen zum Verbande gehörigen oder auch nicht gehörigen Staaten erteilten Patenten unabhängig sind. Ferner wurde im Schlußprotokoll die Bestimmung eingefügt, daß der Verfall eines Patents wegen Nichtausübung in jedem Lande nicht vor Ablauf von 3 Jahren seit der Hinterlegung des Gesuches in dem Lande, um das es sich handelt, ausgesprochen werden dürfe.

Eine weitere wesentliche Bedeutung gewinnt der Unionsvertrag durch die Bestimmung, daß er die Angehörigen der Unionsstaaten vor dem Verfalle ihrer Patente im Falle der Einfuhr patentierter Gegenstände sichert. Für die demnächst in Washington stattfindende neuerliche Revision des Unionsvertrages sind eine Reihe von Neuerungen vorbereitet, die Berücksichtigung finden dürfen. Es wird verlangt, daß die Angehörigen des Unionsstaates ein Recht auf die Wohltat der Gesetzgebung jedes anderen Unionsstaates haben, selbst wenn nach der Gesetzgebung des anderen Staates den eigenen Staatsangehörigen der bezügliche Schutz nur dann zuteil wird, wenn sie selbst einen Wohnsitz oder eine Niederlassung im Lande besitzen. Durch diese Bestimmung soll festgelegt werden, daß der Angehörige eines Unionsstaates rücksichtlich des Erfindungsschutzes in keinem Staate gezwungen werden kann, eine spezielle Niederlassung zu gründen; eine Begünstigung, welche den außerhalb der Patentunion stehenden Staaten nicht eingeräumt wird.

Im Falle der Annahme dieser Bestimmung hofft man den Beitritt, der noch außerhalb stehenden Staaten zur Patentunion zu beschleunigen. Auch bezüglich des allerwichtigsten Punktes der Patentunion, des Prioritätsrechtes, dürfen bedeutsame Ergänzungen und Erläuterungen vorgeschlagen werden.

Wiesler.

**Entscheidung des Reichsgerichts, 1. Zivilsenat, vom 14./12. 1903 in Sachen des Deutschen Patents 62 871. (Pat., Must.- u. Zeichenw. 10, 362 bis 364. 19./10. 1904.)**

1. Die Entscheidung lautet: „Ist im Dienstvertrag vereinbart, daß die vom Dienstverpflichteten gemachten Erfindungen dem Dienstberechtigten gehören sollen, so bedarf es keines weiteren Aneignungsaktes des letzteren, damit die tatsächlich gemachten Erfindungen als ihm gehörig gelten. Überläßt aber der Dienstberechtigte die Erfindungen dem Dienstverpflichteten zur eigenen Ausbeutung, und erfolgt diese im Betriebe des Dienstberechtigten mit dessen Zustimmung, so kann letzterer auf Grund dieses Tatbestands ein Vorberechtungsrecht nach § 5 des Patentgesetzes nicht geltend machen.“

Sachverhalt: Zwei Angestellte der wegen Verletzung des Deutschen Patents 62 871 beklagten Firma hatten eine Erfindung betreffend die Darstellung von Zement aus Hochofenschlacke gemacht. Sie erhielten von ihrer Firma die Er-

laubnis, ihre Erfindung für sich auszunutzen. Zum Mahlen des Zements konstruierten sie eine Kugelmühle, deren Bau gleichfalls in einem Werke der Beklagten stattfand; auch bestellten sie eine solche bei der Beklagten noch vor ihrem Austritte; sie erwies sich aber später als für ihre Zwecke ungeeignet. Etwa 8 Jahre später wurde von dritter Seite das Deutsche Patent 62 871 auf eine ähnlich gebaute Kugelmühle genommen. Die wegen Patentverletzung beklagte Firma stellte nicht nur einen Eingriff in das Deutsche Patent 62 871 in Abrede, sondern machte mittels Widerklage auch ein Vorberechtungsrecht geltend auf Grund der oben erwähnten Vorgänge. Es wurde jedoch in sämtlichen 3 Instanzen das Bestehen eines Vorberechtungsrechts verneint. *Bucherer.*

(Pat., Must.- u. Zeichenw. 11, 5—11. Januar.)

2. Die Entscheidung vom 28./9. 1904 in Sachen des Deutschen Patents 88 414 lautet: „Ein Patent kann auf Grund des § 11 Ziffer 1 des Patentgesetzes nicht deshalb teilweise zurückgenommen werden, weil es nur in einer von mehreren gleichwertigen Verwendungsarten Verwendung gefunden hat. Die Zurücknahmeklage aus § 11 2 des Patentgesetzes kann nur dann damit begründet werden, daß die Ausführung einer Verbesserungserfindung im öffentlichen Interesse geboten sei, wenn der gewerbliche Fortschritt der letzteren durch Patenterteilung anerkannt ist. Die Erteilung einer Zwangslizenz wird nicht durch ein lediglich privates Interesse gerechtfertigt.“

3. Die Entscheidung vom 5./11. 1904 in Sachen des Deutschen Patents 104 872 (Nernstlampe) beschäftigt sich mit der Frage: „Unter welchen Voraussetzungen greift die Einrede der rechtskräftig entschiedenen Sache im Nichtigkeitsverfahren durch, wenn die Person des Klägers gewechselt hat?“

Sachlage: Nachdem in einem früheren Prozeß die Nichtigkeitsklage vom Kaiserlichen Patentamt und Reichsgericht zurückgewiesen worden war, erhob ein Angestellter des früheren Klägers dieselbe von neuem. Das Kaiserliche Patentamt wies die Klage ab, gestützt auf die Einrede der rechtskräftig entschiedenen Sache. Das Reichsgericht war gleichfalls der Ansicht, daß die Klage nur im gewerblichen Interesse des früheren Klägers erhoben sei, obwohl der nunmehrige Kläger erklärt hatte, daß er sogar gegen den ausdrücklichen Willen seines damaligen Dienstherrn, und nur zur Wahrung seines wissenschaftlichen Ansehens (er hatte am früheren Patentprozeß sich hervorragend beteiligt) den Antrag auf Nichtigkeit gestellt habe. Das Reichsgericht sah trotzdem das Interesse des Klägers als ein berechtigtes nicht an, sondern nur als den Ausfluß leerer Rechthaberei.

4. Die Entscheidung vom 3./12. 1904 in Sachen des Deutschen Patents 133 499 lautet: „Ein Patent ist für nichtig zu erklären, wenn der durch die geschützte Erfindung erzielte Fortschritt nicht so erheblich ist, daß er den Patentschutz, für dessen Gewährung höhere Anforderungen zu stellen sind, rechtfertigt.“ *Bucherer.*

**Entscheidungen des Kaiserlichen Patentamtes.**

(Pat., Must.- u. Zeichenw. 10, 326—329. 28./9. 1904. Berlin.)

**1.** Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung II vom 5./9. 1904 in Sachen der Patentanmeldung 17 562 beschäftigt sich mit der Frage: „Hat Artikel 2 des Unionsvertrages einen Einfluß auf die Geltung der Bestimmung in § 2 Absatz 2 des Patentgesetzes?“ Die Sachlage war die folgende: Ein Bürger der Vereinigten Staaten hatte eine Patentanmeldung in Deutschland eingereicht zu einer Zeit, als die Erfindung bereits durch die amerikanische Patentbeschreibung bekannt geworden war, so daß das Kaiserliche Patentamt die Anmeldung, weil die Erfindung nicht mehr neu sei, zurückweisen mußte. Der Anmelder stützte sich auf den Artikel 2 des Unionsvertrags, der den Angehörigen der Vertragsstaaten die gleichen Rechte einräumt, wie sie den Inländern zustehen. Zugleich glaubte er nämlich auf die Bestimmung des § 2 Absatz 2 des deutschen Patentgesetzes hinweisen zu können. Dieser Paragraph handelt von der Sperrfrist, die unter gewissen Voraussetzungen gegenüber den im Auslande amtlich herausgegebenen Patentschriften zur Anwendung gelangen soll. Der Anmelder befindet sich jedoch nach Ansicht des Kaiserlichen Patentamtes in einem offensichtlichen Irrtum, wenn er jene Voraussetzungen als erfüllt ansieht, da die zum Inkrafttreten der erwähnten Bestimmung erforderliche Bekanntmachung des Reichskanzlers tatsächlich niemals erlassen wurde.

**2.** Die Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung vom 31./3. 1904 in Sachen des Deutschen Patents 71 102 lautet: „Die Nichtigkeitsklage aus § 10 Ziffer 2 Patentgesetz kann auch auf Patente gestützt werden, die vor der Entscheidung über das angegriffene Patent für nichtig erklärt worden sind.“ Der Sachverhalt war der folgende: Gegen das Deutsche Patent 71 102 war die Nichtigkeitsklage erhoben worden mit der Begründung, daß die Erfindung Gegenstand zweier älterer Patente sei (§ 10 Ziffer 2, Patentgesetz). Diese beiden älteren Patente waren aber zur Zeit, als die Nichtigkeitsklage erhoben wurde, bereits erloschen. Die Beklagte bestreit nun nicht nur die inhaltliche Übereinstimmung ihres Patents mit den älteren Patenten, sondern macht des Weiteren auch die Ansicht geltend, daß jene zwei älteren Patente, da sie für nichtig erklärt seien, überhaupt in keiner Weise mehr in Betracht gezogen werden könnten. Die Nichtigkeitsabteilung trat der Beklagten bezüglich des 1. Punktes bei, betonte aber, in Übereinstimmung mit dem Reichsgerichte, sehr nachdrücklich den Standpunkt, daß nicht nur zur Zeit der Nichtigkeitsklage noch bestehende, sondern auch erloschene und sogar für nichtig erklärt Patente den Bestand jüngerer Patente zu gefährden vermögen, obwohl die für nichtig erklärt Patente in den meisten Beziehungen als überhaupt nie vorhanden gewesen zu betrachten seien.

Bucherer.

(Pat.-, Must.- u. Zeichenw. 10, 357—361. 19./10. 1904. Berlin.)

**3.** Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung II vom 2./7. 1904 in Sachen der Patentanmeldung

B. 19 555 IV/53<sup>3</sup> beschäftigt sich mit der Frage: „In welchem Umfange dürfen Auszüge und Abschriften aus den bei dem Patentamte beruhenden Akten gewährt werden?“

Der Tatbestand war der, daß die oben erwähnte Anmeldung zu einer Bekanntmachung überhaupt nicht geführt hat. Hieraus ergibt sich nach Ansicht des Kaiserlichen Patentamtes, daß sie in keinem Teile der Einsicht anderer offen steht, so daß gegen den Willen des Anmelders auch keine Abschriften aus den betreffenden Akten erteilt werden dürfen. In einem solchen Falle hat der Anmelder einen begründeten Anspruch auf völlige Geheimhaltung.

**4.** Die Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung vom 21./4. 1904 in Sachen des Deutschen Patents 86 753 lautet: a) Der Wechsel der Patentinhaber im Laufe der Ausführungsfrist schließt die Zurücknahmefugnis gegen einen späteren Inhaber nicht aus. b) Die Besorgnis, sich durch Abgabe von Lizenzen oder den Verkauf des Patentes zu schädigen, darf den Patentinhaber nicht veranlassen, seine Erfindung der einheimischen Industrie vorzuenthalten. c) Durch Herstellung von Flaschen wird der Ausführungspflicht bezüglich Flaschenverschlüsse nicht genügt. d) Bei der Entscheidung über die Zurücknahmeklage ist das gesamte Verhalten des Patentinhabers bis zur Entscheidung in Betracht zu ziehen; auch die nach Klageerhebung noch unterlassene Ausführung ist zuungunsten des Patentinhabers auszulegen.

Hierzu ist folgendes zu bemerken: a) Das Patent 86 753 hatte seinen Inhaber gewechselt, und es konnte fraglich erscheinen, ob die im § 11 des Patentgesetzes für die Zurücknahme des Patents festgesetzte Ausführungsfrist von 3 Jahren nach der Übertragung des Patents auf einen anderen Inhaber von neuem zu laufen beginnt. Diese Frage wird jedoch verneint. b) Im vorliegenden Falle war der Zurücknahmekläger der einzige in Betracht kommende Interessent. Dennoch stand nach Ansicht der Nichtigkeitsabteilung der Umstand, daß das öffentliche Interesse sich zunächst lediglich in dem Interesse eines einzigen Fabrikanten zeigt, der Klage nicht entgegen, da außerdem auch ein öffentliches Interesse der Verbraucher als vorliegend anerkannt werden konnte. c) Die Zurücknahmefugne Patentinhaberin hatte angeführt, daß sie die Herstellung von Flaschen in Deutschland in Auftrag gegeben habe. Doch konnte dieser Umstand ihre Absicht, auch Flaschenverschlüsse herzustellen, nicht genügend wahrscheinlich machen. d) Als nicht ausreichend im Sinne des § 11 des Patentgesetzes wurde von der Nichtigkeitsabteilung angesesehen, daß die Patentinhaberin durch Zeitungsanzeigen den Verkauf ihres Patents oder die Erteilung von Lizenzen angeboten hatte. Bucherer.

(Pat.-, Must.- u. Zeichenw. 10, 412f. 28./12. 1904; 11, 4 ff. 25./1.)

**5.** Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung I vom 7./11. 1904: „Hat jemand ohne rechtzeitige Begründung Einspruch gegen eine Anmeldung erhoben, so gilt er auch dann nicht als Beteiligter im Sinne des Patentgesetzes, wenn ihm der Be-

schluß über die Patenterteilung von seiten der Anmeldeabteilung zugestellt worden ist.“ Sachverhalt: Der Einsprechende hatte seinen Einspruch erst am letzten Tage der zweimonatigen Frist erhoben, ohne ihn mit Gründen zu versehen. Demgemäß hatte die Anmeldeabteilung ihn als unzulässig verworfen, dem Einsprechenden jedoch, entgegen dieser Rechtslage, sowohl den vorbereitenden als auch den endgültigen Erteilungsbeschuß mitgeteilt. Der Einsprechende erob hierauf Beschwerde mit dem Antrag auf Mitteilung von Schriftsätzen und Anberaumung einer mündlichen Verhandlung. Es mußte aber sowohl die Beschwerde aus formellen Gründen verworfen, als auch der Antrag abgelehnt werden, da der Einsprechende infolge der Fristversäumnis als „Beteiligter“ nicht mehr angesehen werden konnte.

6. Die Entscheidung der Beschwerdeabteilung II vom 30./12. 1904 in Sachen der Anmeldung S. 17 920 IV/30h lautet: „Ein lediglich zur Einwirkung auf den lebenden menschlichen Körper bestimmtes Verfahren ist nicht als gewerblich verwertbar im Sinne des Patentgesetzes anzusehen und entfällt demgemäß dem Bereich des Patentschutzes“. Sachverhalt: Es handelte sich um ein Verfahren, aus wässrigen Lösungen von  $H_2O_2$  unter der Einwirkung von Katalysatoren Sauerstoff zu entwickeln, und zwar zum Zwecke des Badens. Das Kaiserliche Patentamt ist der Ansicht, daß diese Verwertung, die die Erfindung finden soll, eine gewerbliche im Sinne des § 1 nicht ist. Der Patentschutz beziehe sich nur auf industrielle Erfindungen, wie sie vorlägen, wenn es sich um eine mechanische oder chemische Bearbeitung von Rohstoffen und dgl. handle. *Bucherer.*

**Entscheidung des Kaiserlichen Patentamts, Beschwerdeabteilung I, vom 21./9. 1904, in Sachen der Patentanmeldung W. 20 795 II/35c.**  
(Pat.-, Must.- u. Zeichenw. 10, 394. 30./11. 1904. Berlin.)

Im vorliegenden Falle handelte es sich um die Entscheidung der Frage: „Welche Rechtsfolgen hat die irrtümliche Bestimmungsangabe für eine bei der Kasse des Patentamts geleistete Zahlung einer Gebühr?“

Sachverhalt: Der Vertreter des Anmelders hatte gegen den die Anmeldung zurückweisenden Beschuß der Anmeldeabteilung Beschwerde eingelegt mit der Bemerkung, daß die Beschwerdegebühr richtig eingezahlt worden sei. Es stellte sich aber später heraus, daß zwar noch vor Ablauf der einmonatigen Frist 20 M eingezahlt worden waren, jedoch mit dem Vermerk, daß dieser Betrag als Anmeldegebühr für die eigene Patentanmeldung des Vertreters gelten solle. Der Vertreter erklärte hierauf, daß dieser Vermerk irrtümlich erfolgt sei, und stellte den Antrag, die eingezahlten 20 M als Beschwerdegebühr zu verbuchen. Diesem Verlangen konnte jedoch von seiten der Beschwerdeabteilung nicht stattgegeben werden, und es mußte demgemäß infolge Fristversäumnis die Beschwerde nach § 26 des Patentgesetzes als nicht erhoben angesehen werden.

*Bucherer.*

#### **Urteil des Oberlandesgerichts zu Hamm vom 16./1.**

**1904. §§ 5 und 6 (Patentgesetz). Begriff des Lizenzvertrags.** (Gew. Rechtssch. u. Urheberrecht 9, 344. November 1904.)

Obwohl das Patentgesetz den Lizenzvertrag weder ausdrücklich erwähnt noch besonders geregelt hat, so ist doch durch § 6 ganz allgemein seine Zulässigkeit anerkannt (während § 5 eine Art von Zwangslizenz für gewisse Fälle vorsieht). In Übereinstimmung damit bestätigt das oben erwähnte Urteil die Auffassung, daß dem Inhaber einer so genannten „ausschließlichen Lizenz“ neben dem Rechte der Benutzung auch — negativ — das Recht zusteht, andere von der Benutzung der Erfindung auszuschließen. *Bucherer.*

**Entscheidung des Landgerichts Dresden, 3. Strafkammer, vom 5./1. 1904.** (Pat.-, Muster- u. Zeichenw. 10, 395f. 30./11. 1904. Dresden.)

Die Entscheidung lautet: „Die Bezeichnungen „D. R. P. A.“, „D. R. P. Amt“, „Deutsches Reichs-Patent-Amt“ und „Deutsches Patent-Amt“ dürfen für Gegenstände, die durch Gebrauchsmuster geschützt sind, nicht angewendet werden.“

Sachverhalt: Die angeklagte Firma hatte einen von ihr fabrizierten Universalgierekessel nur durch Gebrauchsmuster geschützt, dagegen auf ihren Geschäftsempfehlungen und in einem Handelsblatt neben der Bezeichnung „D. R. G. M. Nr. ....“ sich auch der anderen oben erwähnten bedient. Das Gericht erblickte darin ein Vergehen gegen § 40, Ziffer 2 des Patentgesetzes, da das Laienpublikum zu der irrgen Meinung gelangen werde, es liege eine durch Reichspatent geschützte Erfindung vor. *Bucherer.*

## **II. 13. Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate.**

**A. Bistrzycki und Joseph Gyr. Über den triboluminiszierenden Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins.** (Berl. Berichte 37, 3696—3699. 22./10. [10./10.] 1904. Freiburg i. Schweiz.)

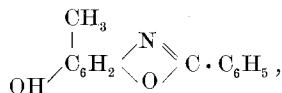
Verff. haben den von ihnen einerseits aus dem Rosanilin selbst, anderseits auf direktem Wege synthetisch dargestellten Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins in Hinblick auf eine Veröffentlichung von E. und O. Fischer (s. d. Ref. i. d. Z. S. 1791) einer weiteren Untersuchung unterworfen und teilen nun die Ergebnisse ihres direkten Vergleichs mit. Die FF. der von ihnen selbst, von E. und O. Fischer sowie von Hemilian herrührenden Proben zeigen zwar keine ganz genaue Übereinstimmung, aber große Annäherung, so daß an ihrer Identität nach Ansicht der Verff. nicht gezweifelt werden kann, obwohl die beim Verreiben mit konz.  $H_2SO_4$  auftretenden Farbenerscheinungen gleichfalls Verschiedenheiten erkennen lassen. Die von Hemilian aufgefundene Eigenschaft seines Kohlenwasserstoffs, beim Verreiben in einer Glasschale ein intensives Licht auszustrahlen (Triboluminiszenz) war bei dem Fischer'schen Präparat am wenigsten deutlich ausgebildet, während die Derivate

und Isomeren dies Phänomen überhaupt nicht aufweisen. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit  $K_2Cr_2O_7$  + verd.  $H_2SO_4$  erhielten Verff. die von Hemmian beschriebene Carbinolcarbonsäure, zunächst vom F.  $160-162^\circ$  (H.), der jedoch nach der Reinigung über das Ba-Salz auf  $166-167^\circ$  anstieg.

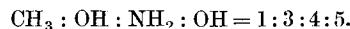
Bucherer.

**Ferd. Henrich und Gustav Opfermann.** Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols. (Berl. Berichte 37, 3108-3111. 24./9. [8./8.] 1904. Erlangen.)

Wie Henrich schon früher gefunden hat, lassen sich die Amidoorcene durch Kondensation mit Säurechloriden und -anhydriden in Derivate des o-Toluoxyazols überführen. Von diesen weisen nur die aus aromatischen Carbonsäuren entstehenden  $\mu$ -Arylabkömmlinge, z. B.



Fluoreszenz auf, was Verff. im Einklang mit der von R. Meyer aufgestellten Theorie darauf zurückführen, daß sich der Oxazolring zwischen zwei dichter gelagerten Gruppen ( $\text{C}_6\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) befindet. Es zeigte sich nämlich, daß auch das aus der Önanthylsäure entstehende  $\mu$ -Hexyl- $(\text{C}_6\text{H}_{11})$ -derivat, trotz der gleichen C-Zahl, keine Fluoreszenz aufweist. Der Anteil der OH-Gruppe an der Fluoreszenz ging daraus hervor, daß beim Verschluß derselben durch den Benzoyl- oder Methylrest die Fluoreszenz nahezu verschwand. Das Gleiche war z. B. der Fall bei dem isomeren Oxazol aus dem Amidoorcin:



Bucherer.

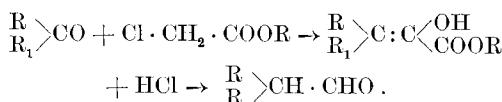
**Richard Pfister.** Über die Verhinderung der Entzündlichkeit von Äther, Alkohol und Benzin. (Pharm. Ztg. 50, 39. 14./1. 1905. Rom.)

Verf. teilt als Ergebnis seiner Versuche mit, daß ein Zusatz von 35% Kohlenstofftetrachlorid zu Handelsbenzin sowohl wie auch zu Spiritus nicht genügt, diesen Stoffen die Entflammbarkeit zu nehmen, und Äther sinngemäß einen weit höheren Zusatz vertragen kann. Als nicht brennbares, sogenanntes „Sicherheitsbenzin“ empfiehlt er ein Gemisch von 1 Raumteil Benzin und 2 Raumteilen Kohlenstofftetrachlorid.

Fritzsche.

**Synthese von Aldehyden.** (Franz. Pat. 337 175. Vom 28./11. 1903. G. Darzens.)

Ketone wurden mit  $\alpha$ -Halogenfettsäuren oder deren Estern durch Natriumalkoholat kondensiert und nach Zusatz von Wasser die entstandenen disubstituierten  $\alpha$ -Oxyakrylsäureester verseift. Hierbei entstehen Aldehyde nach folgendem Schema:



Nach diesem Verfahren wurden u. a. dargestellt: Methylnonylacetaldehyd, Methylhydratropal- und  $\alpha$ -Benzylpropionaldehyd.

Rochussen.

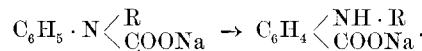
**A. Kliegl.** Über die Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol. (Berl. Berichte 38, 84-87. 22./1. 1905. [12./12. 1904.] München.)

Verf. hat Benzaldehyd mit Toluol in Gegenwart konz.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temperatur (3-4 Tage lang) kondensiert und dabei das Di-p-Tolylphenylmethan vom F.  $54-54.5^\circ$  erhalten. Seine Konstitution wurde nachgewiesen durch Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff, der dargestellt wurde aus Benzoesäureester und  $Mg + p$ -Bromtoluol (nach Grignard) und weitere Reduktion des Carbinols mittels  $Zn + Eisessig$ . Beide Körper erwiesen sich als identisch.

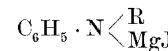
Bucherer.

**L. Houben.** Die Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf N-haltige Benzolabkömmlinge. (Berl. Berichte 37, 3978-3981. 13./11. [15./10.] 1904. Berlin.)

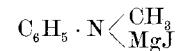
Verf. hat sich schon seit Jahren mit den in früherer Zeit auch von anderer Seite angestellten Versuchen beschäftigt, eine ähnliche Reaktion zu verwirklichen, wie sie in der Kolbeschen Salicylsäuresynthese zu so großer technischer Bedeutung gelangt ist, und zwar bezweckt er die Darstellung von Amidocarbonsäuren aus Aminen bzw. deren Metallverbindungen und Kohlensäure, etwa nach dem Schema:



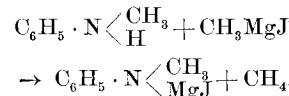
Eine Wanderung der Carboxylgruppe in den Kern konnte Verf. jedoch erst dann bewirken, nachdem er als Ausgangsmaterial die mit Hilfe der Grignard'schen Alkylmagnesiumhalogenide hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel



benutzte, also z. B.



das er erhielt nach der Gleichung:

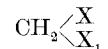


Die Magnesiumverbindung absorbiert sehr energisch  $CO_2$ ; das so entstehende Produkt liefert beim allmählichen Erhitzen auf  $200^\circ$  in der Hauptsache eine Säure, die als p-Methylamidobenzoesäure anzusehen ist, und daneben vielleicht auch in geringer Menge Methylanthranilsäure.

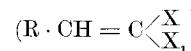
Bucherer.

**E. Knoevenagel.** Über die kondensierende Wirkung organischer Basen. (Berl. Berichte 37, 4461 bis 4463. 10./12. [7./12.] 1904. Heidelberg.)

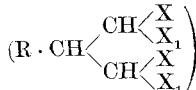
Primäre und sekundäre organische Basen und teilweise auch  $NH_3$  haben, wie Verf. mit seinen Mitarbeitern gefunden hat, die Fähigkeit, aliphatische und aromatische Aldehyde mit Verbindungen vom Typus des Acetessigesters,



wo  $X$  und  $X_1$  negative Radikale bedeuten, zu kondensieren und zwar sowohl im Verhältnis 1:1



als auch 1:2



Neuerdings hat Verf. in Gemeinschaft mit R. W a l t e r gefunden, daß auch Verbindungen vom Typus  $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$  zu derartigen Kondensationen befähigt sind, und ferner stellten Verf. und S i e g - b e r t M o t t e k gleichzeitig mit K o m p p a fest, daß die Ketone den Aldehyden analog reagieren. Einen weiteren Fortschritt bedeutete die Erkenntnis, daß sich mittels der organischen Basen Körper vom Typus des Acetessigesters sowohl an ungesättigte Verbindungen vom Typus

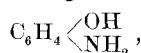


(R bedeutet ein Alkyl oder Aryl) anlagern lassen, als auch an solche von der Konstitution  $R \cdot CH = CH \cdot X$  (in Gemeinschaft mit S p e y e r gefunden). Verf. und seine Mitarbeiter berichten im Anschluß hieran in 7 Abhandlungen (I. c. S. 4464—4510) eingehender über den erwähnten Gegenstand (Kondensationen mit Benz-, Zimt-, Salicyl-,  $\beta$ -Oxynaphthaldehyd usw.). *Bucherer.*

1. **K. Auwers.** a) Über eine neue Verwendung der sogenannten „Pyridinmethode“ bei Acylierungen. b) Über Umlagerung von O-Acylverbindungen in N-Derivate. 2. **K. Auwers und R. Bondy.** a) Vermischte Beobachtungen über Acylierungen. b) Über Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde I. 3. **K. Auwers und O. Bürger.** Über Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde II. 4. **K. Auwers und K. Sonnenthal.** Über Acylierung von Verbindungen mit gemischten Funktionen. (Berl. Berichte 37, 3899—3943. 12./11. [11./10.] 1904. Greifswald.)

Zu 1. a) Verf. knüpft an an die Tatsache, daß Verbindungen, die neben einer OH-Gruppe einen basischen Rest enthalten, in der Regel zunächst N-Acyle liefern, während erst bei energischer Einwirkung die N- und O-acylierten Derivate entstehen, ein Umstand, der die Darstellung der O-Acyle erschwerte. Verf. fand nun, daß bei bestimmten Oxykörpern mit basischen Substituenten die Darstellung von O-Estern nach der Pyridinmethode in glatter Weise gelingt, vorausgesetzt, daß die sauren Eigenschaften der OH-Gruppen deutlich genug ausgeprägt sind, und andererseits die basische Natur der Verbindung nicht zu sehr hervortritt. Verbindungen, die diesen Anforderungen genügen, sind z. B. die Oxybenzylarylamine und die Phenylhydrazone der aromatischen Oxyaldehyde. Treten stärker basische Gruppen mit der OH-Gruppe in Wettbewerb, wie z. B. im p-Aminophenol, so entsteht vorwiegend ein N-Acyl, und in den aliphatischen Oxyamidoverbindungen endlich reagiert nur die Amidogruppe mit dem Acyl.

Zu 1. b) Verf. hatte kürzlich gezeigt (s. diese Z. Ref. S. 1069), daß O-Acylverbindungen äußerst leicht eine Umlagerung in die N-Acyle erleiden, wenn das N in o-Stellung zum O steht, wie z. B. in



oder in die o-Stellung einer o-ständigen Seitenkette tritt, wie z. B. in



Es schien von Interesse festzustellen, ob auch  $\beta$ - oder  $\gamma$ -ständiger N die gleiche Umlagerung zu bewirken vermag. Geprüft wurde diese Frage an den Phenylhydrazen von Oxybenzaldehyden. Dabei zeigte sich, daß die O-Acetate dieser Phenylhydrazone, obwohl sie unter gewöhnlichen Umständen beständig sind, durch Kochen, am besten mit Eisessig, aber auch mit Pyridin oder Chinolin, ziemlich glatt in die N-Acetate umgelagert werden können.

Verf. hat in Gemeinschaft mit den unter 2., 3. und 4. genannten Mitarbeitern ein sehr umfangreiches Material bearbeitet, das in farbenchemischer Hinsicht deshalb von Interesse ist, weil die Eigenschaften der aus Acylverbindungen erhältlichen Farbstoffe erfahrungsgemäß nicht un wesentlich bedingt sind durch die vom Verf. untersuchten Isomerieverhältnisse. *Bucherer.*

- R. Nietzki und Adolf Konwaldt.** Über die Nitrierung des o-Dichlorbenzols. (Berl. Berichte 37, 3892 bis 3893. 12./11. [13./10.] 1904. Basel.)

Verff. haben das o-Dichlorbenzol (aus o-Chloranilin nach S a n d m e y e r) dinitriert und die Austauschbarkeit der in den entstehenden Nitroderivaten enthaltenen negativen Gruppen näher untersucht. Bei der Nitrierung entstehen zwei isomere Dimitro dichlorbenzole I. mit dem F. 108° und II. mit dem F. 53—55°. Die Verbindung I tauscht leicht eine Nitrogruppe, dagegen kein Cl, die Verbindung II umgekehrt leicht ein Cl, dagegen keine Nitrogruppe aus. Über den genaueren Konstitutionsnachweis siehe das Original. *Bucherer.*

- A. Winther.** Zur Geschichte der Analyse des Anilinöles nach der Bromierungsmethode. (Chem. Ind. 28, 29—31. 15./1. 1905.)

Der Verf. gibt einen Überblick über die Geschichte der Analyse der Anilinöle und nimmt für sich die Idee und Urheberschaft der Bestimmung des Verhältnisses von Anilin zu Gesamt toluidin in Echappé und anderen Anilinölgemischen, sowie, unter Mitverwendung der Oxalsäurefällung, von Anilin zu Paratoluidin oder Orthotoluidin in Anilinparatoluidin- oder Anilinorthotoluidingemischen durch Brom in Anspruch. *V.*

- S. J. Lloyd.** Die Bestimmung von Phenol. (J. Am. Chem. Soc. 27, 16—24. Januar 1905. [27./10. 1904.] Toronto.)

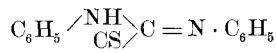
Der Verf. gibt zunächst eine Übersicht über die zahlreichen Verfahren zur Bestimmung von Phenol, besonders über die Verfahren, welche auf der Bestimmung des Phenols als Tribromphenol beruhen. Trotzdem diese Reaktion an sich sehr geeignet ist, zeigen die Verfahren große Unterschiede in den Resultaten; diese haben ihren Grund darin, daß sich, wie der Verf. in einer besonderen Abhandlung (J. Am. Chem. Soc. 27, 7—15) zeigt, durch die Einwirkung von Bromwasser auf Tribromphenol Tribromphenolbromid bildet, welches, einmal entstanden, durch Jodkalium nicht quantitativ wieder in Tribromphenol zurück verwandelt wird. Folgendes Verfahren des Verf. vermeidet diese Fehler-

quelle: Lösungen:  $1/50$ -n. Thiosulfat- und Jodlösung, Stärkelösung, Salzsäure D. 1,2, Jodkaliumlösung — 17 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, Hypobromitlösung — 9 ccm Brom und 28 g Kalhydrat in 2 l gelöst; der Wirkungswert der Hypobromitlösung muß durch Zusatz von Jodkalium, Ansäuern und Titrieren mit Thiosulfat bestimmt werden. Ausführung: Die Phenollösung bringt man in eine Stöpselflasche und fügt so viel Salzsäure hinzu, daß deren Menge etwa  $1/3$ — $1/4$  von dem Volumen der Phenollösung und der hinzuzusetzenden Hypobromitlösung beträgt. Dann läßt man unter Schütteln aus einer Bürette die Bromlösung einfließen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt bleibt, gibt noch 10—20% Überschuß an Bromlauge hinzu und schüttelt gut. Darauf gibt man einen Überschuß von Jodkalium hinzu, verd. mit Wasser, setzt 10 ccm Chloroform hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Das Verdünnen mit Wasser ist notwendig, um eine Einwirkung der Säure auf das Jodkalium und das Thiosulfat zu vermeiden; man wendet etwa 10 ccm Wasser auf jedes Kubikzentimeter zugesetzter Säure an. Der Zusatz von Chloroform kann unterlassen werden, wenn man die Mischung vor Zusatz des Jodkaliums 5 Minuten stehen läßt; die Anwendung von Schwefelkohlenstoff statt Chloroform ist nicht zweckmäßig. Diese Methode gestattet, Phenol mit einer Genauigkeit von 1—2% zu bestimmen.

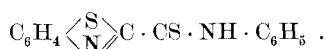
V.

**Arnold Reißert.** Die geschwefelten Anilide der Oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte. (Berl. Berichte 37, 3708—3733. 22./10. [1./10.] 1904. Marburg.)

Im Hinblick auf die Synthese des Isatins aus dem Thioamid I (Sandmeyer) hat Verf. sich dem Studium der in der Überschrift genannten S-Verbindungen zugewandt. Ein weiteres Interesse besitzen dieselben auch durch ihre gelben bis roten Färbungen, wodurch sie sich von den entsprechenden O-Verbindungen unterscheiden. Die Absicht, die S-Verbindungen durch die Einwirkung konz.  $H_2SO_4$  in Derivate des Isatins überzuführen, konnte nur teilweise verwirklicht werden, da die vielfach auftretenden Spaltungen eine Ringschließung verhinderten. Dargestellt wurden die geschwefelten Anilide aus den Oxalsäureaniliden mittels  $P_2S_5$  (Methode von A. W. Hoffman) unter Anwendung eines Lösungsmittels, vor allem Xylol. Bemerkenswert ist die Entstehung von Derivaten der Benzthiazolcarbonsäure z. B. II aus Dithioxanilid und dem Thioxanilsäurethioamid. Die Thioxanilsäure und ihre Derivate konnten nicht durch  $H_2SO_4$ , wohl aber durch Oxydation mit  $K_3Fe(CN)_6$  in alkalischer Lösung (Methode von Jacobson) in die Abkömmlinge der Benzthiazolcarbonsäure übergeführt werden.



I.



II.

Bucherer.

**Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel.** 1. Über die Imine des Chinons. III. 2. Über o-Chinon. (Berl. Berichte 37, 4605—4609. 10./12. [28./11.] und 4744—4746. 29./12. [15./12.] 1904. München.)

Zu 1. Verf. haben, nachdem durch frühere Untersuchungen die Eigenschaften des Chinondiims erkannt worden waren, diesen Körper nach einem abgeänderten Verfahren dargestellt, indem sie p-Phenyldiamin in ätherischer Lösung und in Gegenwart von frisch geglühtem  $Na_2SO_4$  mit trockenem  $Ag_2O$  oxydierten und die filtrierte ätherische Lösung vorsichtig eindampften. Sie erhielten dabei das Chinondiim in Kristallen vom F. 124°. Auffällig ist die Tatsache, daß das reine Diimin sowohl in Lösung als auch in fester Form völlig farblos ist, allerdings sehr große Neigung zeigt, sich beim Stehen an der Luft zu färben. Auf analoge Weise wurde aus p-Aminophenol das Chinonmonooimin erhalten und zwar gleichfalls in Form farbloser, aber an der Luft sich leicht braun färbender Kristalle, die kurze Zeit nach dem Trocknen verpuffen. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht Chinon, durch Reduktion p-Aminophenol; mit Ätherdämpfen ist es beträchtlich flüchtig.

Zu 2. In der gleichen Weise wie das p-Phenyldiamin und -Aminophenol haben Verf. auch das Brenzkatechin in ätherischer Lösung mit  $Ag_2O$  oxydiert und dabei o-Benzochinon erhalten, schöne, aber leicht zersetzbare Kristalle von unscharfem F. Auch die reine Substanz ist nicht lange haltbar; mit  $SO_2$  reduziert, bildet sie quantitativ Brenzkatechin zurück.

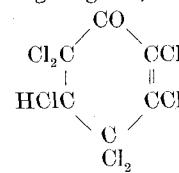
Bucherer.

**1. Heinrich Biltz.** a) Über die oxydierende Chlorierung des o-Oxybenzaldehyds und des p-Oxybenzaldehyds. b) Über den m-Chlorsalicylaldehyd.

**2. Heinrich Biltz und Wilhelm Giese.** Über Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol.

**3. Heinrich Biltz und Karl Stepf.** Über die Chlorierung des Salicylaldehyds. (Berl. Berichte 37 4003—4036. 13./11. [24./10.] 1904. Greifswald.)

Zu 1a). Verf. hat seine Versuche über die Chlorierung von Oxalaldehyden fortgesetzt und gefunden, daß sowohl aus o- wie auch aus p-Oxybenzaldehyd bei der oxydierenden Chlorierung, d. h. bei der Einwirkung von Cl auf eine warme ca. 5%  $H_2O$  enthaltende Lösung der Aldehyde in Eisessig während 15—20 Stunden das gleiche  $\alpha$ -Heptachlorketotetrahydrobenzol (F. 98°) entsteht, das aus m-Chloranil und dessen Acetylverbindung schon vor längerer Zeit von anderer Seite dargestellt worden ist und dem Verf. geneigt ist, die Formel

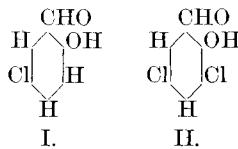


zuzuerteilen. Durch Abspaltung von  $HCl$ , beim Erhitzen auf 180°, entsteht aus ihm das Hexachlorketodihydrobenzol, das sich mit  $SnCl_4 + HCl$  leicht zu Pentachlorphenol reduzieren läßt, während durch Behandlung mit  $HNO_3$  oder konz.  $H_2SO_4$  in quantitativer Ausbeute, wie bereits bekannt, Chloranil entsteht.

Zu 1b). Verf. fand, daß ein von H e r z b e r g vor einer Reihe von Jahren durch Chlorieren von p-Oxybenzaldehyd erhaltenes und als Monochlor-derivat angesprochenes Produkt in Wirklichkeit ein m-Dichlor-p-oxybenzaldehyd ist. Durch Chlorieren in der Kälte mit etwas weniger als der berechneten Menge Cl erhielt Verf. dagegen ein Monochlor-derivat vom F. 138—139°, von dem eine größere Zahl von Abkömmlingen dargestellt wurde.

Zu 2. Wird das unter 1a) erwähnte Heptachlorketotetrahydrobenzol mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  direkt reduziert, so entsteht, wie bekannt, das Tetrachlorphenol, das in der Regel durch Pentachlorphenol verunreinigt ist. Verff. fanden eine Reinigungs-methode in der Vakuumdestillation und außerdem ein Verfahren, das unmittelbar ein reines Produkt liefert, nämlich Reduktion in der Kälte. Aus dem reinen Tetrachlorphenol, F. 69—70°, wurden mehrere Abkömmlinge dargestellt, u. a. auch das schon bekannte Trichlorchinon und -hydrochinon. Durch Chlorieren geht das Tetrachlorphenol wieder in das Ausgangsprodukt über (s. obige Formel). Durch längeres Kochen des letzteren in verd. Aceton-lösung entsteht das Pentachlorphenol. Aus diesem hatten Z i n c k e und S c h a u m nur Oktochlor-ketotetrahydrobenzol beim Chlorieren erhalten; Verff. fanden, daß bei höherer Temperatur (Wasserbad) außerdem auch das Hexachlorketodihydrobenzol entsteht.

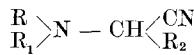
Zu 3. Im Anschluß an die obigen Untersuchungen über die Chlorierung von Oxybenzaldehyden haben Verff. sich mit der Darstellung des Mono- und Dichlorsalicylaldehyds beschäftigt. Erstere Verbindung war schon bekannt. Verff. stellten sie dar durch vorsichtige direkte Chlorierung des Salicylaldehyds. Die Verbindung besitzt die Konstitution I. Der Dichlorsalicylaldehyd wurde erhalten durch mehrstündigtes Chlorieren einer Lösung von Salicylaldehyd in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Chloroform. Ihm kommt die Formel II zu. Von beiden Chlorsalicyl-aldehyden wurden die üblichen Derivate dargestellt.



Bucherer.

**H. Bucherer. Über Nitrile von Oxy- und Amido-carbonsäuren.** (Berl. Berichte 37, 4510—4513. 10./12. [18./11.] 1904. Dresden.)

Verf. weist gegenüber den Veröffentlichungen von E. K n o e v e n a g e l (s. diese Z. Ref. S. 1068) über die Darstellung von Nitrilen aus  $\omega$ -Sulfon-säuren nach der Gleichung  $\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{KCy} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CN} + \text{KNaSO}_3$ , darauf hin, daß er über den gleichen Gegenstand bereits längere Zeit vorher berichtet und weitere Veröffentlichungen in Aussicht gestellt hat. Gleichzeitig macht er vorläufige Mit-teilungen über eine Darstellung von Ketoncyan-hydrienen aus ihren Bisulfitverbindungen und über die Darstellung von Nitrilen der Formel



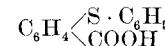
nach einem Verfahren, das sich an das bekannte von M i l l e r - P l ö c h l s c h e anlehnt. Dasselbe gestattet aber in den meisten Fällen ein wesentlich bequemeres Arbeiten, da vor allem die Anwendung freier HCN nicht erforderlich ist. *Bucherer.*

**E. Knoevenagel. Über Nitrile von Oxy- und Amido-carbonsäuren.** (Berl. Berichte 38, 213 bis 217. 22./1. 1905. [29./12. 1904.] Heidelberg.)

Verf. macht in Erwiderung auf die Ausführungen von B u c h e r e r (s. obiges Ref.) geltend, daß er auf gewissen Gebieten des strittigen Gegenstandes die Priorität besitze, jedoch zu einer Verständigung bereit sei. *Bucherer.*

**Irma Goldberg. Über eine neue Darstellungsweise von Alphylthiosalicylsäuren.** (Berl. Berichte 37, 4526 f. 10./12. [22./11.] 1904. Genf.)

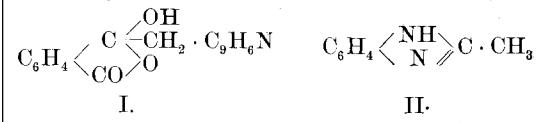
Ähnlich wie die o-Chlorbenzoësäure ihr Cl bei Gegenwart von Cu und seinen Salzen gegen den Phenol-, Amin- und Benzolsulfinsäurerest austauscht, so läßt sich auch, wie Verf. fand, eine Kondensation zwischen Thiophenolen und der o-Chlorbenzoësäure herbeiführen. Aus Thiophenol-Na + o-chlorbenzoësaurem K wurde die Phenylthiosalicylsäure



erhalten. Wie das Thiophenol reagiert auch das Thiokresol und Thionaphtol. *Bucherer.*

**A. Eibner. Mechanismus und Grenzen der Phtalon-reaktion.** (Berl. Berichte 37, 3605—3612. 22./10. [1./10.] 1904. München.)

In Gemeinschaft mit L a n g e hatte Verf. schon früher gefunden, daß bei der Einwirkung des Phtal-säureanhydrids auf Chinaldin auch ein alkinartiges Zwischenprodukt (I) entsteht, das beim weiteren Erhitzen in Isochinoptalon, durch Alkoholate in Chinophtalon und durch wässrige Alkalien in die Chinolylacetophenon-o-carbonsäure übergeführt wird. Verf. gelangt auf Grund dieser und einiger weiteren Tatsachen zu dem Ergebnis, daß die Chinophtalone nach dem Schema: Alkinartiges Additionsprodukt  $\rightarrow$  asymm. Chinophtalon  $\rightarrow$  Chinolylacetophenoncarbonsäure  $\rightarrow$  Chinophtalon entstehen. Außerdem bilden sich Nebenprodukte. Beziiglich der Grenzen der Phtalonreaktion gelangt Verf. zu dem Ergebnis: 1. Die Synthese ist unter den üblichen Bedingungen auf das  $\alpha$ -Methyl des Pyridinkerns beschränkt. 2. Außer dem Pyridinring scheinen aber auch noch andere Ringe Phtalonbildung zu ermöglichen (z. B.  $\alpha$ -Methyl-benzimidazol, II) und selbst solche Verbindungen, in denen  $\text{CH}_3$  überhaupt nicht an einem Ringe hängt (z. B. Äthylenidphenylamidin). 3. Außer Phtal- liefert auch das Naphtalsäureanhydrid ein wahres Phtalon; das Verhalten des Bernstein-säureanhydrids bedarf noch der Untersuchung.

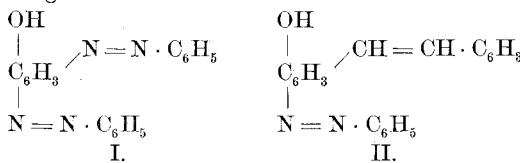


*Bucherer.*

**W. Borsche und F. Streitberger. Über den Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kupplungs-vermögen von Phenolen und die Färbung der**

**resultierenden Oxyazoverbindungen.** (Berl. Berichte 37, 4116—4136. 13./11. [18./10.] 1904. Göttingen.)

Obwohl bei der Kupplung von Phenolen mit Diazoverbindungen vor allem erforderlich ist, daß eine o- oder p-Stellung zum Hydroxyl frei ist, so haben sich doch Phenolderivate gefunden, bei denen, trotzdem die genannte Bedingung erfüllt war, eine Kupplung zum Azofarbstoff nicht bewirkt werden konnte. Als Beispiel führen Verff. den m-Oxybenzaldehyd an. Da ihnen die Doppelbindung —CH=O einen wesentlichen Anteil an der Kupplungsverhinderung zu haben schien, so haben sie sich eingehend mit der Frage beschäftigt, ob auch z. B.  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Seitenketten, —CH=CH— und Derivate, ähnlich wirken. Als Material zu ihren Versuchen dienten ihnen die isomeren Oxyzimtsäuren und Hydroximtsäuren sowie deren  $\alpha$ -PhenylDerivate. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, „daß in der Tat eine Äthylenbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Benzolkern die Kupplungsfähigkeit des betreffenden Phenols in deutlicher Weise beeinflußt, und zwar ganz ähnlich wie eine ungesättigte Stickstoffseitenkette, d. h. wie die Gegenwart einer Azogruppe“. Es besteht also eine gewisse Analogie im Verhalten gegen Diazoverbindungen zwischen I und II.



Ferner ergab sich, „daß der störende Einfluß der ungesättigten Seitenkette am stärksten ist, wenn sie in Metastellung zum Hydroxyl sich befindet, schwächer von der Parastellung, am geringsten von der Orthostellung aus“. Verff. haben auch Vergleiche zwischen den Oxyzimtsäure- und -hydroximtsäureazofarbstoffen angestellt, wobei sie fanden, daß die Doppelbindung den Farbenton von gelb nach rot verschiebt und gleichzeitig vertieft. In einer Tabelle haben Verff. die Ergebnisse ihrer interessanten Versuche, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, übersichtlich zusammengestellt.

Bucherer.

**M. Gomberg und L. H. Cone. Über Triphenylmethyl.** (Berl. Berichte 37, 3538—3547. 22./10. [12./8.] 1904. Ann Arbor, Michigan.)

Verff. bezeichnen mit vorliegender Untersuchung die Vervollständigung ihrer früheren Arbeiten über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Triphenylmethyl und über das Verhalten des entstehenden Peroxyds gegen verschiedene Reagenzien. Im Anschluß daran wird über die Wirkungen des Lichts auf das Triphenylmethyl berichtet. I. Oxydation des Triphenylmethylen. Nach Ansicht der Verff. verläuft dieselbe vorwiegend nach folgender Gleichung:  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} + \text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Dieser Vorgang wurde nach 2 Methoden quantitativ verfolgt. Die Ausbeute an Peroxyd betrug nur ca. 80% d. Th., wahrscheinlich infolge einer weitergehenden Zersetzung des Peroxyds im status nascendi. II. Reaktionen des Triphenylmethylen. a) Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es entsteht bis zu 80% Triphenyl-

carbinol, während der dabei freiwerdende Sauerstoff weitere Oxydationen herbeiführt, die die Ausbeute beeinträchtigen. Das Sulfat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  wurde aus dem Chlorid erhalten. b) Mit den Halogenen entstehen Halogenide und Perhalogenide. c)  $\text{PCl}_5$  reagiert nicht glatt; u. a. entsteht Benzophenon. III. Die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes äußert sich darin, daß die Lösungen des Kohlenwasserstoffs und seiner Homologen usw. mit großer Leichtigkeit entfärbt werden. Aus Triphenylmethyl entsteht vorwiegend Triphenylmethan, dagegen kein Hexaphenyläthan. Von großem Einfluß ist die Art des Lösungsmittels.

Bucherer.

**A. E. Tschitschibabin. Über das sogenannte Hexaphenyläthan von Ullmann und Borsum; ein Beitrag zur Frage nach der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs.** (Berl. Berichte 37, 4709—4715. 26./12. [5./12.] 1904. Petrowskoje-Rasumowskoje.)

Dem von ihm dargestellten sogenannten Triphenylmethyl die Konstitution eines Hexaphenyläthans beizulegen, hatte Gomberg vor allem auch deshalb Bedenken getragen, weil sein Produkt von der auf synthetischem Wege erhaltenen und als Hexaphenyläthan angesehenen Verbindung wesentlich verschieden war. Er zog deshalb die Hypothese vom dreiwertigen Kohlenstoff zur Erklärung der auffallenden Eigenschaften seines neuen Kohlenwasserstoffs vor. Verf. ist nun im Gegenteil der Ansicht, daß dem Triphenylmethyl von Gomberg die Konstitution  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zuzuschreiben ist, da seine Eigenschaften sich sehr wohl mit der Äthanformel vereinigen ließen, während das von Ullmann-Borsum und von Gomberg selbst dargestellte Produkt als  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  aufzufassen sei. Verf. schließt dies daraus, daß der Körper vom F.  $227^\circ$  sich im direkten Sonnenlicht leicht bromieren läßt, und daß das so entstehende Halogenderivat ganz ähnliche Eigenschaften wie das Triphenylbrommethan besitzt, vor allem die leichte Beweglichkeit des Bromatoms, das z. B. bei gewöhnlicher Temperatur schon durch OH ersetzt werden kann.

Bucherer.

**P. Jacobson. Zur „Triphenylmethyl“-Frage.** (Berl. Berichte 38, 196—199. 22./1. 1905. [30./12. 1904.] Berlin.)

Auf Grund seiner Versuche war Tschitschibabin (s. vorstehendes Ref.) zu der Annahme gelangt, daß das Triphenylmethyl von Gomberg als Hexaphenyläthan und das Ullmann-Borsum'sche sogenannte Hexaphenyläthan als Kohlenwasserstoff von der Konstitution  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  anzusehen sei. Da aber nach Versuchen von Gomberg ersterer Kohlenwasserstoff unter der Einwirkung von HCl sehr leicht in letzterem überzugehen vermag, so läge, Tschitschibabin's Ansicht als zutreffend vorausgesetzt, eine Art von Semidinumlagerung vor. Verf. hält eine solche aber für sehr wenig wahrscheinlich und spricht deshalb die Vermutung aus, daß das Triphenylmethyl als chinoider Körper von der folgenden Konstitution aufzufassen sei:



Auf Grund dieser Formel sei der Übergang des

Triphenylmethyls in den Ullmann-Börs umschen Kohlenwasserstoff leicht erklärbar.

Bucherer

**Emil Fischer und Otto Fischer.** Über einige Derivate des Triphenylmethans. (Berl. Berichte 37, 3355—3360. 24, 9. [11, 8.1] 1904.

Im Hinblick auf die neueren Untersuchungen über die Triphenylmethane haben auch Verff. ihre vor langen Jahren ausgeführten Arbeiten ergänzt und dabei gefunden, daß die Oxydation des Trinitrotriphenylmethans zum Carbinol sowohl nach ihrer älteren Methode mittels  $\text{CrO}_3$  bei  $50^\circ$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als auch bei  $100^\circ$  ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt werden kann. Das Carbinol ist anscheinend dimorph; seine monokline Modifikation schmilzt bei  $189^\circ$ , die rhombische bei  $167^\circ$ . Letztere ließ sich in erstere umwandeln, aber nicht umgekehrt. Bezüglich des dem Rosanilin zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs sind sie mit Bistrzycki und Gyr der Ansicht, daß er die Konstitution eines Diphenyl-m-tolylmethans ( $\text{CH}_3$  in *m*-Stellung zum Methan-C) und den F.  $60-61^\circ$  besitzt. Ein von den Verff. früher erhaltenes Carbinol, F.  $150^\circ$ , verdankt seine Entstehung wahrscheinlich einer Verunreinigung, während das eigentliche Diphenyl-m-tolylcarbinol, das durch Oxydation aus dem obigen Methan vom F.  $60-61^\circ$  entsteht, wesentlich niedriger, nämlich bei  $68^\circ$  schmilzt.

Bucherer

**F. Kaufler und M. Imhoff.** Über Dibromanthracen-tetrabromid. (Berl. Berichte 37, 4706—4709 29./12. [6./12.] 1904. Zürich.)

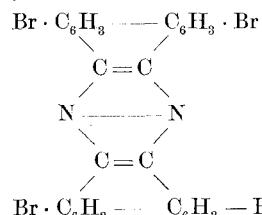
Das aus 2, 9, 10-Tribromanthracen durch Oxydation erhältliche Bromanthrachinon von Graebe und Liebermann sollte als  $\beta$ -Bromderivat identisch sein mit dem Bromanthrachinon aus  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -chinon. Verff. fanden, daß die Differenz in den Schmelzpunkten daher röhrt, daß dem Brom- $\alpha$ -chinon aus Tribromanthracen das 2, 6-Dibromanthrachinon beigemischt ist. Letzteres entsteht aus dem Tetrabromanthracen, und dieses wiederum bildet sich neben dem Tribromderivat, wenn man Dibromanthracentetrabromid auf 200—210° erhitzt. Daß die beiden Bromatome sich beim Dibrom- $\alpha$ -chinon in den Stellungen 2 und 6 befinden, konnten Verff. durch die Synthese:  $\alpha$ -chinon-2, 6-disulfonsäure, 2, 6-Diamin, Tetrazoverbindung, Perbromid, 2, 6-Dibromanthrachinon nachweisen.  
Rückgr.

Bucherer

**Julius Schmidt. Die Bromderivate des Phenanthrenchinons. (Berl. Berichte 37, 3551—3556 22/10 [1/10] 1904. Stuttgart.)**

Verf. gibt in seiner Arbeit einen Überblick über die Untersuchungen, die er in Gemeinschaft mit Erhard Jungsans und Gustav Ladener ausgeführt und im Anschluß an vorliegende Veröffentlichung (l. c. S. 3556—3577) beschrieben hat. Die wichtigsten dieser Ergebnisse sind die folgenden: 1. Überschüssiges Br führt Phenanthren-chinon (trocken oder in Gegenwart von nur wenig  $H_2O$ ) bei niedrigen Temperaturen in ein Dibromadditionsprodukt über. 2. 2 Atome Br auf 1 Mol. Phenanthrenchinon in wässriger Suspension liefern bei  $100^\circ$  ein Monobromderivat. 3. 4 Atome Br auf 1 Mol. Phenanthrenchinon in wässriger Suspension

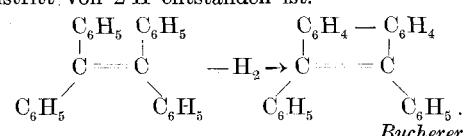
liefern bei 150–160° ein 2,7-Dibromderivat. 4. Durch Oxydation des Dibromphenanthrens vom F. 146° entsteht das 3-Bromphenanthrenchinon. 5. Das von A. Werner aus Dibromphenanthren (F. 112 bis 113°) erhaltene Monobromphenanthrenchinon ist wahrscheinlich ein 4-Bromderivat. 6. Mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  entstehen bei gewöhnlicher Temperatur Monimide, beim Erhitzen auf 130–140° Phenanthrazine.



7. Rauchende  $H_2SO_4$  führt die Bromphenanthrenchinone in Sulfonsäuren, 8.  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  in Bromdiphensäuren über. *Bucherer.*

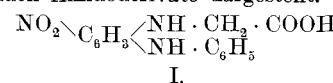
**Heinrich Biltz.** Über 9, 10-Diphenylphenanthren.  
(Ber. Berichte 38, 203—206. 22. I. 1905.)

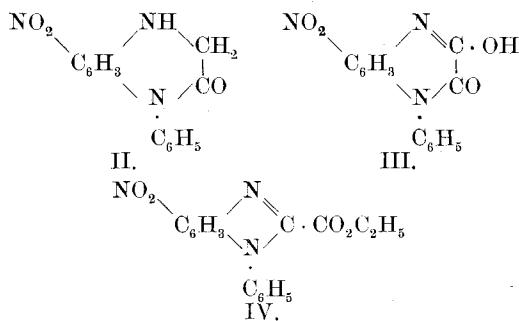
[27./12. 1904.] Kiel.)  
 Verf. hat bei der Einwirkung von  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  auf Benzol in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  einen Körper vom F.  $233^\circ$  erhalten, der sich auf Grund eines Vergleichs mit dem Werner-Grobischen 9, 10-Diphenylphenanthren (s. diese Z. Ref. S. 1075) mit diesem Kohlenwasserstoff als identisch erwies. Verf. konnte durch einen besonderen Versuch nachweisen, daß dieser Körper aus dem Tetraphenyläthylen unter der Einwirkung des  $\text{AlCl}_3$  durch Austritt von  $2\text{H}$  entstanden ist.



**Arnold Reißert und G. Goll.** Über einige aus 2-Amido-4-nitrodiphenylamin erhältliche Chinoxalin- und Benzimidazolverbindungen. (Ber. Berichte 38, 90—104. 22.I. 1905. [12/12. 1904.] Marburg.)

Das durch Kondensation von 2, 4-Dinitrochlorbenzol mit Anilin und teilweise Reduktion erhältliche 2-Amido-4-nitrodiphenylamin wurde von den Verff. sowohl durch Bromessigsäure als auch durch die Einwirkung von  $\text{CH}_2\text{O} + \text{KC}\text{Y}$  (nach H ö c h s t) ins Glycin(I) übergeführt, das sich unter Ringschließung leicht ins Chinoxalin (II) umwandelt. Bei der Kondensation des obigen Diphenylamins mit Oxal-ester entsteht gleichfalls ein Chinoxalin, dem Verff. wegen seiner Löslichkeit in Alkali die Formel (III) zuerteilen. Neben dem Chinoxalin (III) bildet sich aber auch noch ein Benzimidazolcarbonsäureester (IV), der sich verseifen und durch Abspalten von  $\text{CO}_2$  in das N-Phenyl-5-nitrobenzimidazol überführen lässt. Der gleiche Körper entsteht direkt, wenn man statt Oxalester Ameisensäure vom spez. Gew. 1,2 auf das Diphenylamin einwirken lässt. Durch Reduktion der Nitrogruppe wurden die entsprechenden Amidoderivate dargestellt.

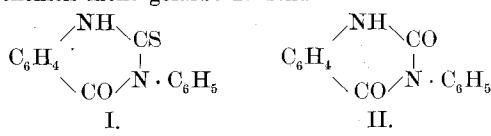




Bucherer.

**Br. Pawlewski.** Neue, direkte Synthese der Ketochin-azolinderivate. (Berl. Berichte 38, 130 f. 27./1. 1905. [5./12. 1904.].)

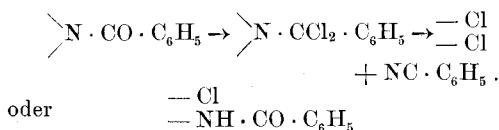
Verf. hat Anthranilsäure mit Monophenylthioharnstoff und Monophenylharnstoff kondensiert, durch Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten auf 160—180°. Er erhielt die beiden Chinazoline I und II. I lässt sich durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in II überführen. Die Schmelzpunkte liegen bei 304 bis 306° bzw. 275—277°. Beide Verbindungen scheinen nicht gefärbt zu sein.



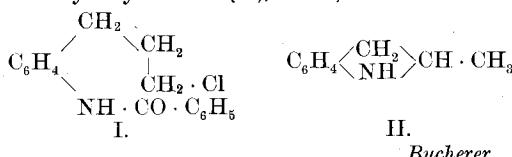
Bucherer.

**J. v. Braun und A. Steindorff.** Umwandlung des Tetrahydrochinolins in 2-Methyldihydroindol. (Berl. Berichte 37, 4723—4730. 29./12. [5./12.] 1904. Göttingen.)

Nach v. Braun lassen sich zyklische Basen, wie z. B. Piperidin, nach ihrer Überführung in das Benzoylderivat mittels  $\text{PCl}_5$  leicht aufspalten nach dem Schema:



Bei der Übertragung dieser Reaktion auf das Tetrahydrochinolin bzw. dessen N-Benzoylderivat erhält man die Verbindung I. Durch Erhitzen derselben auf  $> 200^\circ$  stellten Verff. das o-Allylbenzanilid, durch darauffolgende Anlagerung von HCl das o,  $\beta$ -Chlorpropylbenzanilid und durch Erhitzen derselben auf  $100-125^\circ$  das o,  $\beta$ -Chlorpropylanilin dar. Dieses geht schon durch Erwärmung seiner wässrigen Suspension unter Abspaltung von HCl in das 2-Methyldihydroindol (II), über<sup>1)</sup>.



Bucherer.

**R. Escales.** 1. Über Tetraamidocarbazole. 2. Über Tetraamidostilben. (Berl. Berichte 37, 3596 bis 3600. 22./10. [1./10.]) 1904.

1) Über die analoge Aufspaltung des  $\alpha$ -Naphthoyl-Tetrahydrochinolins s. die Mitteilung des Verf. in den Berl. Berichten 38, 179—181.

Zu 1. Verf. hat Carbazol nitriert und die dabei entstehenden, mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  bezeichneten Isomeren mittels Eisessig getrennt und durch Umkristallisieren zu reinigen versucht. Durch Reduktion wurden die entsprechenden Tetraamidocarbazole erhalten und zwar in Form ihrer Chlorhydrate, da die freien Basen sehr luftempfindlich sind.

Zu 2. Der Versuch des Verf., das 2, 4, 2'-Triamidostilben nach Thiele und Dimroth in Amidoindol (+ Anilin) überzuführen, schlug fehl, da die Reaktion im Sinne der Bildung von Indol + m-Phenyldiamin verlief. Verf. hofft aber, vom 2, 4, 2', 4'-Tetraamidostilben ausgehend, zum Ziele zu gelangen. Das genannte Stilbenderivat wurde auf folgendem Wege erhalten: p-Nitrobenzylchlorid wurde mittels eines Gemisches aus rauchender  $H_2SO_4$  + rauchender  $HNO_3$  nitriert, das Di-nitrobenzylchlorid durch alkoholisches Kali in Tetranitrostilben übergeführt und dieses mit  $SnCl_2 + HCl$  in Eisessiglösung reduziert. Die Base ist lufotempfindlich, weshalb sie in Form des Chlorhydrats zu isolieren ist. *Bucherer.*

*Bucherer.*

Wilhelm Biltz. Herrn P. D. Zacharias zur Entgegnung. (Berl. Berichte 38, 184—187. 22. /1. 1905 [9/12. 1904].) Göttingen.)

1903 [8. 12. 1904.] Göttingen.)  
Verf. antwortet auf die von Z a c h a r i a s gegen  
ihn gerichteten Angriffe (s. diese Z. Ref. S. 960)  
Es handelt sich dabei lediglich um die Feststellung  
der Priorität bezüglich der Ideen über das Zu-  
standekommen der Färbungen. Experimentelles  
Material wird nicht vorgebracht. *Bucherer.*

**Verfahren zur Gewinnung von Pech und Destillationsprodukten aus wasserhaltigem Wassergasteer.** (Nr. 161 236. Kl. 12r. Vom 16.7. 1903 ab. Dr. Ludwig Scholvi en in Grünau i. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Gewinnung von Pech und Destillationsprodukten aus wasserhaltigem Wassergesteer, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Teer durch Zusatz von Wasser aufnehmenden Stoffen zweckmäßig Ätzkalk oder gebrannten Gips das Wasser entzieht und ihn sodann nach der mechanischen Trennung von dem Entwässerungsmittel der Destillation unterwirft. —

Der Wassergehalt des Teers verursacht bei der Destillation in der Retorte heftiges Stoßen und explosionsartige Erscheinungen, weshalb man den Wassergasteer bisher nur unter Verlust der flüchtigen Produkte in offenen Gefäßen auf Pech verarbeiten konnte. Ein Erhitzen unter Druck, wie es vorgeschlagen worden ist, ist nur für kleinere Mengen geeignet und erfordert außerdem eine kostspielige Apparatur. Das vorliegende Verfahren dagegen gestattet die Gewinnung der flüchtigen Produkte und liefert ein weit glänzenderes und daher besseres Pech. Die erforderliche Menge des wasserbindenden Zusatzes wird durch vorsichtige Destillation einer kleiner Durchschnittsprobe und Bestimmung der überdestillierenden Wassermenge ermittelt.

Karsten.

## **Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus paraffinhaltigen Teeren, insbesondere Braunkohlenteer.**

(Nr. 162 341. Kl. 23b. Vom 3./9. 1904 ab.

August Schultze in Halle a. S.)

*Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von*

Paraffin aus paraffinhaltigen Teeren, insbesondere aus Braunkohlenteer, dadurch gekennzeichnet, daß dem Teer nur die niedrig siedenden Bestandteile, wie Photogen, leichte Paraffinöle und dgl., durch Destillation entzogen werden, worauf der Rückstand nach erfolgter Kristallisation des Paraffins in bekannter Weise mittels Zentrifuge, Nutsche, Filterpresse oder dgl. in festes Paraffin und höher siedende Teeröle zerlegt wird. —

Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß das Kristallgut von der Witterung vollständig unabhängig ist, eine wesentlich größere Ausbeute an Hartparaffin erzielt wird, und aus den Paraffinpreßlingen nach einfacher Reinigung Handelsware erzeugt wird. Es wird ferner die Anhäufung von Weichparaffin auf das geringste Maß gebracht, auch läßt sich das Verfahren in dem üblichen Betriebe ohne weiteres zur Anwendung bringen.

*Beispiel:* 250 kg Braunkohlenteer werden in einer Blase auf etwa 130° erwärmt und hierauf Wasserdampf eingeleitet, bis etwa 30 kg Öl übergegangen sind. Der Blasenrückstand wird dann 36 Stunden der Kristallisation überlassen und das entstandene Kristallgut am zweckmäßigsten mittels einer Zentrifuge gereinigt. Die hochsiedenden Öle werden hierbei ausgeschieden, während sich die Paraffinmasse zu einem Kuchen verdichtet. Dieser wird aus der Zentrifuge entfernt und event. durch Pressung von den noch spärlich anhaftenden nichtkristallinischen Bestandteilen befreit. Der Preßkuchen wird alsdann der Raffination unterworfen.

*Wiegand.*

**Verfahren zur Entfernung sowohl der schwefelhaltigen wie der schwefelfreien Verunreinigungen aus Erdöl.** (Nr. 160 717. Kl. 23b. Vom 22./1. 1904 ab. Dr. Christian Deichler in Charlottenburg und Dr. Rudolf Lesser in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Entfernung sowohl der schwefelhaltigen wie der schwefelfreien Verunreinigungen aus Erdöl bzw. dessen Fraktionen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Rohprodukt bzw. seine Dämpfe während der Destillation der Einwirkung von metallischem Natrium ausgesetzt werden. —

Durch das vorliegende Verfahren werden auch die schwefelfreien Verunreinigungen, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole usw., glatt entfernt. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß, abgesehen von der Bildung des Schwefels an das Metall, noch eine andere vermutlich katalytische Wirkung des Natriums eintritt, die die Reinigung nach vorliegendem Verfahren zu einer weit vollkommeneren macht als diejenige mittels der früher benutzten Schwermetalle. Das Natrium bedeckt sich mit einer schwarzen kohligen Schicht, die entfernt werden kann, ohne daß dabei das Metall selbst in nennenswerter Weise angegriffen wird; es kann infolgedessen eine große Anzahl von Operationen hintereinander wieder verwendet werden.

*Beispiel:* 500 kg Rohnaphtha werden mit 5 kg metallischem Natrium in einer Destillationsblase eine Stunde am Rückflußkühler unter Röhren erhitzt und dann unter fortgesetztem Röhren abdestilliert. Die Fraktionen bis 150° werden als

Rohbenzin, von 150—300° als Leuchtöl, über 300° als Paraffinöl aufgefangen.

*Wiegand.*

**Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe.** (Nr. 162 059. Kl. 12o. Vom 14./3. 1903 ab. Compagnie „Morana“ Société Anonyme in Zürich.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Metallsulfiden, Polysulfiden oder Sulfhydraten aufeinander einwirken läßt. —

Bei der Reaktion wird der Ketonsauerstoff durch Schwefel ersetzt, und gleichzeitig tritt unter Wasseraustritt eine Kondensation an der  $\text{C} \swarrow \text{H}$  Gruppe des Aldehyds ein. —

*Beispiel:* Auf 120 g Acetophenon läßt man 100 g einer 40%igen Formaldehydlösung in Gegenwart einer Lösung von 400 g Natriumsulfid in 3 kg Wasser einwirken. Es entsteht ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl der Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$ , welches mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und so von noch nicht umgewandeltem Acetophenon getrennt werden kann. Das Öl ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Es siedet unter 20 mm Druck zwischen 130 und 140° nicht unzersetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 65% des angewandten Ketons.

*Wiegand.*

**Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten.** (Nr. 161 512. Kl. 12o. Vom 17./4. 1903 ab. Rudolph Koepf & Co. in Ostrich i. Rheingau.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formiate in Gegenwart von Alkali erhitzt, mit der Maßgabe jedoch, daß der Zuschlag an freiem oder frei werdendem Alkali ungefähr 5% nicht übersteigt. —

Um eine sonst eintretende Zersetzung bei dem Erhitzen des Formiats zu vermeiden, mußten bisher entweder nur kleine Mengen unter möglichst schneller Übergehung der Temperatur von 360° hoch erhitzt werden, oder man mußte große Mengen indifferenter Körper unnötig mit erhitzten. Dagegen verläuft die Reaktion bei einem geringen Alkalizusatz, der zweckmäßig 5% nicht überschreitet, sehr glatt, indem schon unterhalb des Schmelzpunktes des Formiats die Masse dünnflüssig wird, und die Reaktion eintritt. Eine besondere Sorgfalt bei der Innehaltung der Temperaturen ist nicht notwendig, und man erhält als Endprodukt technisch reines Oxalat. Meist genügt die im technischen Formiat bereits vorhandene Alkalimenge. Luftabschluß ist nicht erforderlich. Die Apparatur wird vereinfacht und weniger Feuerungsmaterial verbraucht.

*Karsten.*

**Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid.** (Nr. 160 102. Kl. 12o. Vom 31./1. 1902 ab. Dr. Alfred Wohl in Danzig-Langfuhr.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Erhitzen der zu chlorierenden Substanz mit Sulfurylchlorid entweichenden Gase in rauchende Schwefelsäure ein-

leitet und aus der entstandenen Chlorsulfonsäure das Sulfurylchlorid zurückgewinnt. —

Das Verfahren gestattet die Ausnutzung der entweichenden Salzsäure, sowie des mitgerissenen Sulfurylchlorids, deren Menge auch bei sorgfältiger Kühlung sehr beträchtlich ist. Es kann so das gesamte nicht verbrauchte Chlor stets wieder in den Prozeß eingeführt werden. *Karsten.*

**Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid.** (Nr. 162 394. Kl. 12o.

Vom 21./1. 1903 ab. Dr. Alfred Wohl in Danzig-Langfuhr. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 160 102 geschützten Verfahrens zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Chlorierung entstehende Gasgemisch zunächst mit dem zu chlorierenden Mittel behandelt, zu dem Zwecke, mitgerissenes Sulfurylchlorid oder etwa flüchtiges Übertragungsmittel zurückzuhalten. —

Statt das entweichende Sulfurylchlorid in rauchende Schwefelsäure nach dem Hauptpatent einzuleiten, wird eine z. B. mit Toluol beschickte Vorlage oder deren mehrere, die nach dem Gegenstromprinzip wirken, angewendet. Gegenüber der Anordnung eines Rückflußkühlers allein erhält man den Vorteil, daß nicht nur die Flüssigkeitströpfchen vollständig zurückgehalten werden, sondern auch die gasförmig mitgeführte Menge Sulfurylchlorid in den zuletzt entweichenden Gasen nur der Tension einer sehr verdünnten Lösung bei der Kühlertemperatur entspricht, also sehr gering ist. Außerdem bietet das Verfahren den Vorteil, leichtflüchtige Übertragungsmittel, wie Acetylchlorid, zurückzuhalten, die beim Einleiten in rauchende Schwefelsäure zersetzt werden würden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.** (Nr. 161 882. Kl. 12o. Vom 30./3. 1902 ab. Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, insbesondere der Fettsäuren, aus deren Salzen und Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man von Gemischen der trockenen Alkali- und Erdalkalisalze ausgeht. —

Während bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Erdalkalisalze allein im Gegensatz zu der auf Alkalisalze durch die Bildung größerer Mengen von Säurechlorid, das nur schwierig mit den Salzen reagiert, Verluste eintreten und ein mit Säurechlorid verunreinigtes Anhydrid erhalten wird, wird schon bei einem Zusatz von 10—15% Alkalisalz zum Erdalkalisalz die Bildung von Säurechlorid vermieden, und die Anhydridherstellung verläuft ebenso glatt wie bei den Alkalisalzen allein. Das Verfahren gestattet so z. B. die Verarbeitung von essigsäurem Weiß- oder Graukalk. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen.** (Nr. 161 171. Kl. 12o. Vom 1./12. 1903 ab. Dr. E. Knövenagel in Heidelberg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der

Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Salze des Ammoniaks, primärer oder sekundärer Amine verwendet. —

Bisher war nur die kondensierende Wirkung der Basen selbst bekannt. Das vorliegende Verfahren gestattet die Kondensation von aromatischen und aliphatischen Aldehyden sowohl mit Körpern von ausgesprochenem Säurecharakter, als mit solchen von neutralem Charakter. Auch Körper mit nur einer negativen Gruppe neben Methyl oder Methylen sind mit Aldehyden kondensierbar. Die Gegenwart von Säure hindert also die Kondensation nicht nur nicht, sondern beeinflußt sie sogar günstig. Die Kondensation steht nicht im Zusammenhang mit solchen, bei denen die alkalische Wirkung der Basen wesentlich ist. Man erhält beispielsweise aus Benzaldehyd und Cyanessigsäure Benzalcyanessigsäure, und zwar unter Einfluß von salzsäurem Methylamin, Chlorammonium oder Anilinchlorhydrat. Ferner ist beschrieben die Darstellung von Cumarincarbonsäure aus Salicylaldehyd und Malonsäure, von Valerylidemalonäure aus Valeraldehyd und Malonsäure, von Citrylideneacetessigester aus Citral und Acetessigester, von Anisylidennitromethan aus Anisaldehyd und Nitromethan u. a. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen.** (Nr. 162 281. Kl. 12o.

Vom 10./8. 1904 ab. Dr. E. Knoevenagel in Heidelberg. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 161 171<sub>12</sub> geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Aldehyden Ketone mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen in Gegenwart von Salzen des Ammoniaks, primärer oder sekundärer Amine kondensiert. —

Das Verfahren bietet gegenüber der Kondensation mittels freier organischer Basen den Vorzug, daß bei höheren Temperaturen die Aminbasen nicht herausdestillieren, und daß durch geeignete Wahl der Säure die verseifende Wirkung der Basen abgeschwächt und die Ausbeute an Kondensationsprodukten gehoben wird. Beschrieben ist z. B. die Herstellung von  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyanacrylsäure aus Aceton und Cyanessigsäure mittels salzsäuren Piperidins, von  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ - $\gamma$ -cyanbuttersäure aus den gleichen Komponenten mittels cyanessigsäuren Athylamins, wobei die vorerwähnte Säure als Zwischenprodukt entsteht, von  $\beta$ - $\beta$ -Dimethylacrylsäure aus Aceton und Malonsäure mittels malonsäuren Ammoniums, von Mesityloxyd aus Aceton mittels salzsäuren Anilins. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Methyolamiden.**

(Nr. 162 395. Kl. 12o. Vom 19./5. 1903 ab. Dr. Alfred Einhorn in München. Zusatz zum Patente 158 088 vom 23./9. 1902; s. diese Z. 15, 548.)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens des Patents 158 088 zur Darstellung von Methyol-

amiden, darin bestehend, daß an Stelle aromatischer Säureamide halogensubstituierte aliphatische Säureamide zur Verwendung gelangen. —

Das Verfahren gestattet die Darstellung von Methylolderivaten, während sich solche aus einfachen aliphatischen Säureamiden nicht erhalten lassen. Die Produkte sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Präparaten für pharmakologische und photographische Zwecke verwendet werden. Beschrieben ist die Darstellung der Methylolamide aus Monochloracetamid, Trichloracetamid, Monobromacetamid, Monojodacetamid,  $\alpha$ -Brompropionsäureamid.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Nitroacetdiaminophenol (OH : NO<sub>2</sub> : NH.CO.CH<sub>3</sub> : NH<sub>2</sub> = 1:4:2:6).**

(Nr. 161 341. Kl. 12o. Vom 14./10. 1903 ab.  
Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.  
in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Nitroacetdiaminophenol (OH: NO<sub>2</sub>: NH.CO.CH<sub>3</sub>: NH<sub>2</sub> = 1:4:2:6), darin bestehend, daß Acetylpiraminsäure mit wässrigen Lösungen von Schwefelalkali behandelt wird. —

Das Produkt ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe. Überraschend ist, daß keine Verseifung der Acetylgruppe eintritt. Andere Reduktionsmittel sind nicht verwendbar, weil sie beide Nitrogruppen angreifen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol.**

(Nr. 161 664. Kl. 12q. Vom 31./3. 1904 ab.  
Firma K. Oehler in Offenbach a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol, darin bestehend, daß man Chlor auf o-Nitroanisol bei Gegenwart von organischen Säuren einwirken läßt. —

Der Zusatz organischer Säure in Höhe von etwa 15% des o-Nitroanisols bewirkt, daß keine Verseifung durch die entstehende Salzsäure eintritt, was nicht voraussehen war. Die Gegenwart anorganischer Chlorüberträger ist nicht nötig, aber auch nicht schädlich. Das Verfahren verläuft glatt, während ohne organische Säure Verseifung eintritt, und die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid ölige, unreine Produkte gibt.

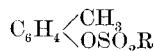
Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoësäuren.** Nr.

162 322. Kl. 12o. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein. Vom 7./6. 1903 ab.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoësäuren, darin bestehend, daß man die Kresolester von Arylsulfosäuren mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt. —

Die Ester aus Kresol und aromatischen Sulfosäuren



werden nach vorliegendem Verfahren zu den Aldehyden



oxydiert, während bisher nur Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffsulfosäuren und Kresyläther dieser Oxydation unterworfen worden waren. Auch

die wesentlich leichter verlaufende Oxydation längerer ungesättigter Seitenketten (p-Toluolsulfosäureester des Eugenols) bietet kein Analogon zu vorliegendem Verfahren, bei dem eine energischere Einwirkung notwendig ist, die leicht zu einer Verseifung des Sulfosäureesters hätte führen können. Näher beschrieben sind die Benzolsulfosäureester, p- und o-Toluolsulfosäureester des Salicylaldehyds, des p-Oxybenzaldehyds und des m-Oxybenzaldehyds, sowie der entsprechenden Säuren, welche letzteren als Nebenprodukte entstehen. Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung der entsprechenden Sulfochloride auf das in verdünnter Natronlauge gelöste Kresol erhalten. Die Aldehyde können beispielsweise zur Darstellung von Leukoverbindungen von Farbstoffen dienen. Die Menge der Reaktionen und die Reaktionstemperatur können in gewissen Grenzen verändert werden, indem z. B. bei Anwendung verdünnterer Säure mehr davon oder eine erhöhte Temperatur angewendet wird. Das zweckmäßigste Verfahren muß für jeden Fall ermittelt werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Monoalkylaminoxybenzoylbenzoësäuren.** (Nr. 162 034. Kl. 12q.

Vom 15./11. 1903 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Monoalkylaminoxybenzoylbenzoësäuren, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle Phtalimid und Monoalkyl-m-aminophenol bei Gegenwart von Borsäure erhitzt und die so entstandenen Amide verseift. —

Während bei der Einwirkung von Monoalkyl-m-aminophenol auf Phtalsäureanhydrid die Alkylaminogruppe in Reaktion tritt, findet der Eingriff in das Phtalimid am Kern des Monoalkylamino-phenols statt, wie bei der Reaktion zwischen Dialkyl-m-aminophenol und Phtalsäureanhydrid. Das zunächst erhaltene Monoalkylamino-m-oxybenzoylbenzoësäureamid kann direkt verseift oder auch als Chlorhydrat isoliert werden. Das Amid besitzt den Charakter eines basischen Farbstoffes, der tannierte Baumwolle bräunlichgelb färbt. Von den durch Verseifen erhaltenen Säuren schmilzt die Äthylverbindung bei 152—153°, die Methylverbindung bei 178—179°. Die Produkte bilden ein wertvolles Material zur Darstellung von Rhodaminen, da sie sich leicht mit einem Molekül eines beliebigen m-Aminophenols kondensieren lassen, so daß man symmetrische oder unsymmetrische, z. T. bisher überhaupt nicht zugängliche Rhodamine darstellen kann.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromphtalimid.** (Nr. 161 340. Kl. 12o. Vom 16./4.

1902 ab. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromphtalimid, darin bestehend, daß man Phtalimid in wässriger Suspension mit fertiger unterchloriger bzw. unterbromiger Säure oder in Gegenwart einer Säure mit einem Hypochlorit bzw. Hypobromit behandelt. —

Das Verfahren hat den Vorteil, daß kein freies Halogen verwendet zu werden braucht, wie dies bei den früheren Verfahren nötig war. Von diesen

verlief außerdem die Behandlung von Phtalimid in wässriger Suspension sehr langsam; die Behandlung von Phtalimidalkalosalzen erforderte deren umständliche Darstellung, und es ließ sich dabei, wenn eine wässrige Lösung verwendet wurde, die hydrolytische Spaltung des Salzes nicht völlig vermeiden, die zu Verlusten führt. Auffallend ist bei dem vorliegenden Verfahren, daß die Reaktion glatt schon in der Kälte verläuft, obwohl Ausgangsmaterial und Endprodukt schwer löslich sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäuremethyleketon.** (Nr. 160 783. Kl. 12o. Vom 16./5. 1902. ab. F a r b w e r k e vorm. M e i s t e r L u c i u s & B r ü n i n g in Höchst a. M.).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäuremethyleketon sowie seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Substanzen mit den Alkalosalzen der Benzylanilinsulfosäuren, deren Homologen und Substitutionsprodukten mischt. —

Das Produkt soll zur Herstellung von Indigo auf der Faser dienen, was mittels des Ketons selbst wegen seiner Schwerlöslichkeit bekanntlich nicht möglich ist, während die Bisulfitverbindung den Nachteil der Unbeständigkeit und Lichtempfindlichkeit hat und andere vorgeschlagene Lösungsmittel anscheinend noch keine praktischen Resultate ergeben haben. Insbesondere gegenüber der Löslichmachung mit aromatischen Sulfosäuren, die keine Amidogruppe enthalten (Patent 148 943), liegt der Vorteil vor, daß sehr geringe Mengen sulfosaures Salz nötig sind. Im allgemeinen genügt 1 Mol. sulfosauren Salzes auf 2 Mol. Keton. Die Präparate sind schon in der Kälte in Wasser leicht löslich und absolut haltbar. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Indophenolen.** (Nr. 160 710. Kl. 12g. Vom 16./1. 1904 ab. A.-G. f ü r A n i l i n - F a b r i k a t i o n in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Indophenolen, welche die Arylsulfamidgruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phenol mit freier Parastellung und Arylsulfo-p-phenylenediamin bzw. dessen Homologe und Substitutionsprodukte der gemeinsamen Oxydation unterwirft. —

Die Herstellung von Indophenolen, die Arylsulfamidgruppen enthalten, war bisher nicht bekannt, und der Verlauf der Reaktion daher nicht vorauszusehen. Die Bildung verläuft außerordentlich glatt, und die Produkte sind gegen Säuren und Alkalien, namentlich Soda, sehr beständig. Sie sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. Die als Ausgangsmaterial dienenden Arylsulfo-p-phenylenediamine werden aus den entsprechenden Arylsulfomonaminen durch Nitrierung nach Patent 157 859 (s. diese Z. 18, 548 [1905]) und Reduktion erhalten. Näher beschrieben ist die Darstellung der Indophenole aus p-Toluolsulfo-p-phenylenediamin und Phenol (Oxydation mit Natriumbichromat in saurer Lösung), p-Toluolsulfo-p-phenylenediamin und o-Kresol (Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium in alkalischer Lösung), p-Toluolsulfo-p-phenylenediamin und m-Kresol (desgl.), p-Toluolsulfo-o-chlor-p-phenylen-

diamin und Phenol (desgl.), p-Toluolsulfophenyldiamin und  $\alpha$ -Naphthol (desgl.), p-Toluol-o-m-toylendiamin und o-Kresol (desgl.). *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphtol.** (Nr. 161 450. Kl. 12g. Vom 21./8. 1904 ab. F a r b w e r k e vorm. M e i s t e r L u c i u s & B r ü n i n g in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphtol, darin bestehend, daß man Dinaphtolmethan in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erwärmt. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Kondensation von Formaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol erhalten. Bei der Reduktion entsteht neben Methylnaphthol  $\beta$ -Naphthol, das durch Stehenlassen mit Formaldehyd wieder zu Dinaphtolmethan regeneriert werden kann, worauf man das Gemenge von 1-Methyl-2-naphtol und Dinaphtolmethan mit Salzsäure fällt und daraus das Methylnaphthol mit Wasser aussieht, aus dem es in Nadeln vom F. 112° kristallisiert. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Regeneration des Dinaphtolmethans und dessen Reduktion kann in derselben Lösung mehrmals wiederholt werden, wodurch eine Anreicherung an Methylnaphthol erzielt wird. Das 1-Methyl-2-naphtol soll als Ausgangsmaterial für andere Verbindungen für koloristische, medizinische und kosmetische Zwecke dienen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 1, 4, 8-Trioxyanthrachinon.** (Nr. 161 026. Kl. 12g. Vom 10./1. 1904 ab. F a r b e n f a b r i k e n vorm. F r i e d r. B a y e r & C o. in Elberfeld. Zusatz zum Patent 156 960 vom 27./11. 1903.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 156 960, Kl. 22b, geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung von 1, 4, 8-Trioxyanthrachinon das 1, 8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) unter Zusatz von Borsäure mit einem Überschuß von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und das dabei entstehende Zwischenprodukt (Schwefelsäureäther) verseift. —

Der Zusatz von Borsäure ermöglicht ebenso wie beim Hauptpatent das Festhalten der Hydroxylierung auf der Trioxyanthrachinonstufe. Die Bildung des 1, 4, 8-(1, 4, 5-)Trioxyanthrachinons ist von anderen analogen Reaktionen insoweit abweichend, als auch die dritte Hydroxygruppe in  $\alpha$ -Stellung tritt. Das Produkt löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in kochendem Eisessig, noch leichter in Nitrobenzol oder Pyridin, woraus es in braunroten Nadeln oder Blättchen mit grünem Reflex kristallisiert. Es ist mit dem Trioxyanthrachinon identisch, das aus  $\alpha$ -Nitrochinizarin (Patent 90 041) durch Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl (Patent 145 238) entsteht. Das Produkt bildet infolge der Chinizarinstellung zweier Hydroxylgruppen ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Farbstoffdarstellung. *Karsten.*

**Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate.** (Nr. 162 035. Kl. 12g. Vom 19./3. 1904 ab. F a r b e n f a b r i k e n vorm. F r i e d r. B a y e r & C o. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate, darin bestehend, daß man diese Körper mit

konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder Verbindungen dieser Elemente erhitzt. —

Der Zusatz von Selen oder Quecksilber oder deren Verbindungen, wie z. B. Quecksilberoxyd, Merkurosulfat, selenige Säure, beschleunigt und erleichtert die Reaktion sehr bedeutend. Die Mengen des Zusatzes brauchen nur ganz gering zu sein, so daß eine sogenannte katalytische Wirkung vorzuliegen scheint. Das Verfahren ist vor allem dadurch von anderen unterschieden, daß kein besonderes Oxydationsmittel zugesetzt wird. *Karsten.*

## II. 14. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.** (Nr. 158 078. Kl. 22e. Vom 18./2. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen, darin bestehend, daß man auf die aus Dialkylsulfaten und Chinaldin erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden Chinolinverbindungen kaustische Alkalien bzw. Erdalkalien einwirken läßt. —

Die erhaltenen roten bis violetten Farbstoffe besitzen ein hohes Sensibilisierungsvermögen für halogensilberhaltige Schichten. Die Konstitution der Farbstoffe ist noch nicht aufgeklärt, jedoch ent-

halten sie jedenfalls Schwefel, und zwar 1 Atom auf 2 Mol. Chinaldin. Von den durch Behandeln eines Gemenges von Chinolin und Lepidin mit Alkyljodid und Alkali erhältlichen Farbstoffen (Cyaninen) unterscheiden sich die neuen Farbstoffe dadurch, daß sie statt Halogen Schwefel enthalten, wodurch das spektroskopische Verhalten und die Eigenschaften hinsichtlich der Sensibilisierung gegenüber bestimmten Strahlengattungen völlig geändert werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle.** (Nr. 160 675. Kl. 22a. Vom 10./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure mit zwei Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt. —

Die Farbstoffe sind dadurch ausgezeichnet, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht sind.

**Beispiel:** 34,4 T. Benzidindisulfosäure werden mit Salzsäure und 13,8 T. Natriumnitrit diazotiert. Die Tetrazoverbindung wird unter Kühlung mit einer Lösung von 38 T. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in verd. Salzsäure versetzt und zu der Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Kuppelung beendet ist, wird durch Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle gelb. *Karsten.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Der Bergwerk- und Hüttenbetrieb in Schweden im Jahre 1904<sup>1)</sup>.** Im Jahre 1904 waren in Schweden 336 Eisengruben in Betrieb, von denen insgesamt 4 083 945 t Eisenerz gefördert wurden, während im Jahre 1903 aus 322 Gruben 3 677 520 t erhalten worden waren. Die Zunahme der Eisenerzförderung betrug demnach 406 425 t oder 11,1%, im vorhergehenden Jahre betrug sie 781 312 t oder 21,2%. An und für sich war jedoch die Produktionsziffer des Jahres 1904 die höchste bisher erreichte. Die hauptsächlichste Zunahme der Förderung war wiederum in Norrbottenslän (um 373 013) zu verzeichnen, und in gewissem Grade auch in Stockholmslän (36 123 t), sie war ferner gestiegen in Kopparberglän, Gäfleborgs, Östergötlands, Södermanlands und Värmelandslän, hatte dagegen abgenommen in den Bezirken Västmanland, Upsala und Örebro, und zwar um 20 963, 6546 und 1547 t. Die im Berichtsjahre erzielte Erzausbeute betrug für das ganze Reich 65,1% von der Quantität des gebrochenen Gesamtmaterials, Gestein und Erz, während die entsprechende Prozentzahl im Vorjahr 62,4% ausmachte. Diese Steigerung erklärt sich hauptsächlich durch eine vergrößerte Fördermenge und erhöhte Erzausbeute in Norrbottenslän, wo der Erzertrag im Jahre 1904 71,1% gegen 66,2% i. V.

erreichte. In den übrigen Bezirken ist der Erzertrag gegen das Vorjahr gestiegen im Upsala, Södermanlands, Östergötlands, Värmlands und Gäfleborgslän, unverändert geblieben in Örebrolän, und zurückgegangen in Stockholms, Västmanlands und Kopparberglän. Von den im Jahre 1904 ausgebrachten Eisenerzmengen waren 3 796 100 t, entsprechend 93,0% magnetisches Eisenerz oder Schwarzerz und 287 845 t, entsprechend 7,0% Eisen glanz, genannt Blutstein.

Der Gesamtwert der Eisenerzförderung im Jahr 1904 betrug 21 513 644 Kr. gegen 16 625 154 Kr. des Vorjahres. Der Durchschnittswert der Tonne bei der oben angegebenen Förderung war demnach 5,27 Kr., was im Vergleich mit dem Vorjahr, wo der entsprechende Wert 4,52 Kr. betrug, eine Preissteigerung um 16,6% bedeutet, während in 1903 ein Preisabschlag um 8,9% gegen das nächst vorhergehende Jahr zu verzeichnen gewesen war.

Mit der Aufbereitung von Eisenerz waren im Jahre 1904 26 magnetische Separationswerke und 14 andere Anreicherungswerke beschäftigt, die im ganzen 253 303 t gegen 238 714 t i. V. aufbereitet.

In den Eisengruben waren insgesamt 10 060 Personen beschäftigt, so daß also per Arbeiter 406,0 t gefördert wurden, gegen 363,0 t i. V., mithin eine recht beträchtliche Steigerung der Arbeitsleistung zu verzeichnen ist. Ein vom technischen Gesichtspunkt geeigneter Maßstab für die Beurteilung des Arbeitseffektes beim Grubenbetrieb ergibt sich, wenn man bei der Berechnung das Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 18, 116 (1905).