

die übrigen noch nicht zur Abstimmung gelangten Vorschläge der Commission vertagt. Darauf wurde die Sitzung geschlossen.

Auch an den Verhandlungen dieser dritten Sitzung hatten sich die anwesenden Vertreter der verschiedenen Reichsbehörden mit lebhaftem Interesse betheiligt und wurden speciell von Director Dr. Rhenius und Regierungsrath Dr. Rösing eine Reihe von sehr bemerkenswerthen Mittheilungen über die neuere Praxis des Patentamts beim Nichtigkeitsverfahren, bei der Vorprüfung und bei der Behandlung collidirender Anmeldungen gemacht.

Von den beiden nun noch folgenden Sitzungen des Congresses am Dienstag Nachmittag und Mittwoch den 16. Mai Morgens war die erste Hälfte der Nachmittagssitzung dem Waarenzeichenrecht und der Rest dieser Sitzung sowie die folgende Morgensitzung dem Geschmacksmusterrecht gewidmet. Die geschmacksmusterrechtlichen Verhandlungen dürften für die Leser dieser Zeitschrift wohl von geringerem Interesse sein. Aus den Verhandlungen über die Reform des Waarenzeichenrechts sei nur kurz hervorgehoben, dass der Congress sich dahin aussprach, auch für Waarenzeichen ein Vorbenutzungsrecht, analog dem patentrechtlichen Vorbenutzungsrecht einzuführen.

Elberfeld, im Mai 1900.

### Ueber Stabilitätsproben für Schiessbaumwolle und rauchloses Pulver.

Von Oscar Guttmann, London.

Auf Seite 543 dieser Zeitschrift ist ein Auszug aus einem Artikel von Giovanni Spica enthalten. Die von Spica an der von mir vorgeschlagenen Diphenylaminprobe geübte Kritik und sein Vorschlag, statt dessen salzsaures m-Phenylendiamin zu verwenden, sind nicht genügend berechtigt. Ich bin der Mängel der Diphenylaminprobe wohl bewusst, allein Hoitsema hat gezeigt, dass ein grosser Theil dieser Mängel durch etwas stärkere Concentration der Diphenylaminlösung zu beheben sei. Dagegen ist die von Spica vorgeschlagene Methode so ausserordentlich empfindlich, trotzdem sie bei einer viel niedrigeren Temperatur angestellt wird, dass sie dadurch allein unbrauchbar wird. Diese Empfindlichkeit gibt gar keinen Spielraum für Irrthum in Beobachtung und Behandlung und ihr Werth wird noch mehr dadurch beeinträchtigt, dass ein grosser Theil der zur Probe erforderlichen 5 Minuten, wie ich seiner Zeit gezeigt habe, auf die Erwärmung des Glases und der Substanz verwendet werden muss.

Mir sind die verschiedenen auf meine Diphenylaminprobe Bezug habenden Veröffentlichungen durch die Freundlichkeit der Autoren stets bekannt geworden, und wenn ich es bisher vermieden habe, eingehend auf dieselben zu erwidern, so ist dies nicht als ein Zeichen aufzufassen, als ob ich mit denselben übereinstimme. Ich bin anderweitig sehr stark beschäftigt, arbeite aber trotzdem an einer eingehenden Untersuchung dieser Frage, und werde zu geeigneter Zeit die Resultate derselben veröffentlichen.

### Ueber Polierroth.

Von Anton Munkert.

(Mittheilung aus dem chem.-technischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule in München.)

Die eisenoxydhaltigen Materialien, welche unter den verschiedensten Namen als Farben und Poliermittel in der Technik eine wichtige Rolle spielen, sind theils Producte, welche aus in der Natur vorkommenden Mineralien durch einfache Operationen gewonnen, theils Fabrikate, welche auf künstlichem Wege durch Verarbeitung von Eisensalzen hergestellt werden. Zur letzteren Gruppe ist Caput mortuum, Colcothar, Englischroth zu rechnen. Bei Herstellung der rauchenden Schwefelsäure, beim Verarbeiten von Alaun- und Vitriolschlamm, beim Abrösten der Schwefelkiese u. s. w. gewinnt man bekanntlich eisenoxydhaltige Materialien, welche man entweder direct oder nach einem weiteren, oft unter Zusatz anderer Stoffe erfolgten, Glühprocess, einer sorgfältigen Zerkleinerung und Reinigung durch Schlammoperationen unterzieht.

Die Untersuchung und Beurtheilung von Englischroth hat natürlich von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu erfolgen, je nachdem das Fabrikat als Farbe oder als Poliermittel Verwendung finden soll. Bei den Eisenoxydfarben kommt hauptsächlich die Nuance, der Glanz des Tones, die Feinheit der Mahlung, die Deckkraft, die Dauerhaftigkeit des Anstriches u. s. w. in Betracht. Bei einem Schleif- und Poliermittel spielt aber die Härte und der Feinheitsgrad des Fabrikats je nach Beschaffenheit des zu bearbeitenden Materials eine so hervorragende Rolle, dass für manche Zwecke das Polierpulver den höchsten Grad der Feinheit und Zartheit aufweisen muss.

Polierroth kann in nachstehend beschriebener Weise untersucht werden.

2 g Substanz werden längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, nach erfolgter vollständiger Lösung des Eisenoxyds die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Säure aufgenommen und von der ungelöst bleibenden Mineralsubstanz abfiltrirt. Von dem 250 ccm betragenden Filtrat finden 50 ccm nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak zur Bestimmung der Schwefelsäure und weitere 50 ccm zur Ermittlung von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia Verwendung. Zur Bestimmung des Kupfers zersetzt man 10 g Substanz mit concentrirter Salzsäure, filtrirt von der

unlöslichen Mineralsubstanz ab und reducirt die Eisenchloridlösung bei Säureüberschuss durch unterphosphorigsaures Natrium; das Kupfer wird hierauf mittelst Schwefelwasserstoff zur Abscheidung gebracht und auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Bei der Untersuchung eines Schleif- oder Polierpulvers muss das Material direct ohne weitere vorhergehende Zerkleinerung durch Säuren zersetzt werden. Der so gewonnene säureunlösliche Rückstand von heller oder dunklerer Farbe enthält meist etwas lösliche Kieselsäure, welche man durch eine Lösung von kohlensaurem Natron wegschaffen kann. Die mikroskopische Prüfung giebt nun einen werthvollen Aufschluss über die Art und Beschaffenheit der mineralischen Beimengungen, häufig auch über die Fabrikationsmethode des Materials.

Bei der vergleichenden mikroskopischen Untersuchung der Rückstände von den (nachstehend) untersuchten drei Proben konnte man neben staubig feinen Theilchen, helle Glimmerblättchen, schwarze opake und doppeltbrechende farblose Körnchen (Quarz und Feldspath) von verschiedenster Korngrösse deutlich erkennen. Bei einer der Proben bildete der Rückstand ein hellbraunes, aus glänzenden Glimmerblättchen bestehendes zartes Pulver.

Die Untersuchung von drei Sorten Polierroth verschiedener Herkunft lieferte nachstehende Zahlen:

	I.	II.	III.
	Proc.	Proc.	Proc.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,50	93,65	88,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	0,49	—
MgO	0,13	0,19	0,14
CuO	0,24	—	—
SO <sub>3</sub>	2,44	2,24	2,31
H <sub>2</sub> O	1,59	1,07	3,86
säureunlös. Rückstand	10,73	2,31	4,81
	100,03	99,95	99,85

In Anbetracht des verhältnissmässig hohen Preises von Polierroth, der bekanntlich nicht durch den Werth des Materiales an sich, sondern durch die Herstellungskosten bedingt wird, ist ein möglichst hoher Gehalt an Eisenoxyd zu fordern und eine nachweisbar absichtliche Zumischung fremder Stoffe stets zu beanstanden.

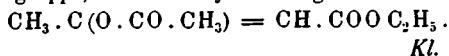
Bekanntlich lässt sich aber bei manchen Fabrikationsmethoden ein mässiger Gehalt an mineralischen Beimengungen überhaupt nicht vermeiden und in einem solchen Falle sind dann natürlich weiche Mineralien, selbst in verhältnissmässig grösserer Menge, weniger nachtheilig für die Qualität eines feinen Poliermittels als wenige gröbere Körner eines harten Gesteins.

## Referate.

### Organische Chemie.

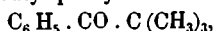
#### L. Claisen und E. Haase. Ueber die Acetyllirung des Acetessigesters. (Berichte 33, 1242.)

Während bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der  $\beta$ -Diketone vorzugsweise C-Acylderivate gebildet werden, entstehen bei der Einwirkung von Pyridin oder anderen tertiären Basen auf ein Gemenge der freien Diketone mit den Säurechloriden O-Acylderivate. Beispielsweise bildet sich aus Acetessigester und Acetylchlorid, vielleicht unter intermediärer Addition an die Ketogruppe, der O-Acetyl-acetessigester



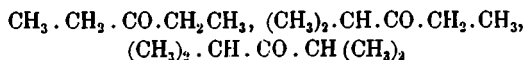
#### J. H. Nef. Ueber die Alkyllirung der Ketone. (Liebig's Annalen 310, 316.)

Während die Ketone bei Gegenwart von Alkohol nicht alkyllirt werden können, findet der Eintritt von Alkylen sehr leicht statt, wenn ein Gemenge des Ketons mit gepulvertem Ätzkali und Halogenalkyl ohne Anwendung von Lösungsmitteln erhitzt wird. Die freien Wasserstoffatome werden successive ersetzt. Beispielsweise liefert Acetophenon mit Ätzkali und Jodmethyl zunächst ein Gemenge von Äthylphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  mit Isopropylphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , bei erneuter Methylierung entsteht vorzugsweise das letztere neben Tertiär-butyl-phenylketon

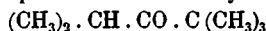


das schliesslich als Hauptproduct gewonnen werden kann.

Aceton bildet successive die Verbindungen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,



und als Endproduct Pentamethylacetone



(farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedepunkt 134°; entsteht auch durch erschöpfende Alkyllirung des Pinakolins.)

Aus Acetophenon und Benzylchlorid wird Dibenzylacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  erhalten.

Unter gleichen Bedingungen lässt sich auch Phenylacetylen alkylliren; mit Jodmethyl entsteht  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}::\text{C} \cdot \text{CH}_3$  (Siedepunkt 181 bis 182°).

Kl.

#### W. Traube. Ueber eine neue Synthese des Guanins und Xanthins. (Berichte, 33, 1371)

Ein Gemenge von Cyanessigester und Guanidin condensirt sich unter der Einwirkung von Ätzkali zu 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin:

