

speziell in Deutschland eigentümlicherweise augenblicklich den entgegengesetzten Standpunkt annehmen, und eine Abschwächung oder gar Beseitigung des Wortschutzes anstreben. Denn was könnte ihnen, die doch wenigstens bei uns für die Reinheit der abgegebenen Präparate direkt verantwortlich sind, eher eine Garantie für die erstere geben, als der Wortschutz, der gleichzeitig die Provenienz des Präparates beweist, und hierdurch in den meisten Fällen die einwandfreie Beschaffenheit desselben außer Frage stellt. Wohin sollte es kommen, wenn der Name eines Produktes nicht mehr das nach eingehendster Ausarbeitung des Darstellungsverfahrens und nach pharmakologischer und klinischer Vorprüfung in die Therapie eingeführte Originalprodukt, auf welches sich sämtliche medizinische Publikationen und alle Angaben, Anwendungsvorschriften, Rezeptformeln usw. in der Literatur beziehen, bezeichnet, sondern auch für irgend ein Ersatzprodukt benutzt werden dürfte, welches lediglich den billigeren Verkaufspreis für sich hat, aber nicht die geringste Gewähr dafür bietet, daß es sich überhaupt um ein identisches Produkt, geschweige denn um ein solches von dem Reinheitsgrade und den physiologischen Eigenschaften des Originalproduktes handelt. Entweder ist der Apotheker gezwungen, wie es (nach obigen Auslassungen zu urteilen) in einigen Ländern geschieht, die ihm vom Drogisten gelieferten Präparate ohne weiteres zu dispensieren, und es darauf ankommen zu lassen, ob dieselben die gewünschte Wirkung entfalten oder sich als unwirksam, vielleicht gar schädlich erweisen, oder aber er ist gezwungen, sich selbst von ihrer Reinheit zu überzeugen und damit ein entsprechendes Quantum Mehrarbeit sich aufzuladen, welches mit dem eventuellen Gewinne aus dem billigeren Einkauf in keinem Verhältnis stehen würde. Wenn der Apotheker heute verpflichtet ist, die Prüfung, die ihm die Pharmakopöe vorschreibt, für die von ihm dispensierten Arzneimittel auszuführen, so handelt es sich hierbei um Standardpräparate, welche er in größeren Mengen bezieht, so daß er die meist sehr einfache Prüfung auf Reinheit nur einmal für ein Quantum auszuführen hat, welches ihm Monate, vielleicht Jahre lang vorhält.

Wie aber soll er eine derartige Prüfung für die große Menge neuer Arzneimittel ausführen, welche heute schon zum unentbehrlichen Handwerkszeug der Ärzte geworden, und in jeder Apotheke wenigstens in kleinen Quantitäten vorrätig sein müssen? Wie soll er die Zeit finden für all die hier notwendigen Schmelzpunkt-, Siedepunkt-, Löslichkeitsbestimmungen, Identitätsreaktionen oder gar zu quantitativen Analysen und Feststellung des Silber-, Quecksilber-, Jod-, Schwefelgehalts usw., die allein ihn über die Beschaffenheit der Produkte aufklären können? Wer entschädigt ihn für den Aufwand an Zeit und auch den an Material, welchen diese Prüfungen insbesondere bei teuren Präparaten, wie beispielsweise Alkaloidderivaten, Anästhetica usw. erfordern? Wie soll er in der Lage sein, Fälschungen ungewöhnlicher Art wie die obengenannte, von Thomas aufgedeckte Phenacetinverfälschung zu eruieren? Wie

soll er die Prüfung amorpher, nicht ohne weiteres charakterisierbarer Präparate wie Tannalbin, Ichthoform, Airol, Validol usw. ausführen? Wie diejenige von Präparaten, die nur in besonders sterilisierten Abfüllungen haltbar sind und durch Öffnung und Prüfung für den Weitergebrauch unverwendbar werden?

Zweifellos wird der Apotheker fast nie in der Lage sein, diese zeitraubenden Untersuchungen auszuführen, insbesondere dann nicht, wenn es sich darum handelt, auch auf unbekannte Zusätze und Verfälschungen zu fahnden. Er muß also die Präparate so dispensieren, wie er sie vom Fabrikanten oder Drogenhaus geliefert bekommt, und infolgedessen muß nicht nur der Arzt oder Patient, sondern gerade auch der Apotheker in dem Wortschutz, der ihm die Garantie gibt, daß es sich nur um ein- und dasselbe Originalprodukt von gleichen Eigenschaften, gleicher Reinheit, gleicher Wirkung handeln kann, eine Beruhigung und Erleichterung sehen, und sollte er in seinem eigenen Interesse denselben hochhalten, statt ihn zu bekämpfen. Hierdurch würde er ja nur die Lanzierung der oben geschilderten Art von Contrefaçons oder gar direkten Fälschungen unterstützen und dazu beitragen, deren Hersteller zu bereichern, dagegen der deutschen pharmazeutischen Industrie empfindliche Schädigungen zufügen, ja sie auf das Niveau derjenigen Spezialitätenfabriken herabdrücken, welche sich in den Fach- oder gar Tagesblättern über den Besitz des „allein echten“ Präparates herumstreiten und sich gegenseitig das Recht auf Namenszug oder das Bildnis des „allein wahren Erfinders“ streitig machen. Wenn auch in Deutschland diese Gefahr nur illusorisch sein dürfte, da an eine Aufhebung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in Anbetracht der schwerwiegenden Konsequenzen eines solchen Schrittes kaum zu denken sein dürfte, so ist im Auslande, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ein ähnlicher Zustand bereits geschaffen, durch den die pharmazeutische Industrie tatsächlich gezwungen wird, ihre „echten“ Fabrikate gegen eine Verwechslung mit den Contrefaçons zu schützen. Diesen Zustand aber verdankt sie in erster Linie der illoyalen Schweizer Konkurrenz als Folge der Lücke im schweizerischen Patentgesetz.

## Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

A.-G. für Zinkindustrie vorm. W. GRILLO.

(Eingeg. d. 19./3. 1905.)

In dieser Zeitschrift 19, 334 (1906) befindet sich eine Erklärung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., in welcher diese einigen Äußerungen des Herrn Dr. F. Winteler in seiner Abhandlung: „Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses“, entgegentritt. Es handelt sich hierbei vornehmlich um die Frage, seit wann die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß bekannt ist. Da bei dieser Gelegenheit auch

unsere frühere Firma wiederholt genannt wird, und manche Äußerungen derselben von seiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unzutreffende Auslegungen erfahren, so sehen wir uns zu folgenden berechtigenden Mitteilungen veranlaßt:

1. Zunächst möchten wir bemerken, daß wir das Verdienst, die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß aufgefunden zu haben, für uns nicht beanspruchen, auch niemals beansprucht haben. Jedoch kann unseres Erachtens kein Zweifel bestehen, daß die nachteilige Wirkung des Arsens auf die Platinsubstanz im Schwefelsäurekontaktprozeß bereits um die Mitte der achtziger Jahre allen bekannt war, welche sich mit der Ausübung dieses Prozesses befaßten. Es war kein Geheimnis, daß in den Anlagen, welche nach Winklers Verfahren arbeiteten, die Kontaktmasse unter dem Einfluß des Arsengehalts der Gase im Laufe der Zeit unwirksam wurde und dann erneuert werden mußte. Diese Schwierigkeit ist nicht nur in der Freiburger Anlage aufgetreten, sondern auch in der Anlage in Stolberg, von deren Generaldirektor, Herrn R. Hasenclever, wir damals häufig Klagen über diesen Punkt hörten. Da Hasenclever zu Winkler hinsichtlich des Kontaktprozesses in engen Beziehungen stand, so darf wohl angenommen werden, daß er seine Kenntnis von Winkler hatte. Es kann daher kaum bezweifelt werden, daß Winkler die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontakt zuerst erkannt hat, und daß die Auslegung, welche Dr. F. Winteler jener Mitteilung aus Freiberg in der deutschen Industriezeitung gibt, durchaus zutreffend ist. Massive Platinröhren können schon aus dem Grunde nicht gemeint sein, weil Winkler solche nicht anwandte, wie aus allen seinen Schriften hervorgeht. Aber selbst wenn man annehmen wollte, daß sogar kompakte Platinrohre unbrauchbar wurden, um wieviel größer muß dann die Beschädigung gewesen sein, welche das fein verteilte Platin der Kontaktmasse im Innern der Röhre erlitten hatte?

Wie dem aber auch sein mag, jedenfalls waren die Mitteilungen von der Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß, welche wir von verschiedenen Seiten erhalten hatten, die Ursache, daß wir an eine Anzahl Firmen herantraten, um ihnen die Anwendung unserer aus Röstgasen hergestellten, vollständig arsenfreien schwefligen Säure für den Kontaktprozeß zu empfehlen. Zu diesen Firmen gehörte auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

2. Zur Bestätigung der von Dr. Winteler ausgesprochenen Ansicht, daß die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontakt lange vor der Einreichung des Badischen Patents Nr. 113 933/1898 bekannt gewesen sei, hatten wir diesem, der uns vorher völlig unbekannt war, unser Schreiben vom 30./1. 1886 an die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt. Wir sind nun nicht wenig erstaunt, zu sehen, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik dem Inhalt dieses Schreibens, das sie im übrigen wortgetreu wiedergibt, eine Auslegung geben will, die bei den damaligen Verhandlungen gar nicht in Betracht kam. Sie behauptet, daß es sich damals lediglich um die Herstellung der von ihr gewünschten — arsenfreien Schwefelsäure handelte, und daß nur in diesem Sinne die Arsenfreiheit der Gase von uns als Vorteil hervorgehoben wurde.

Eine derartige Interpretation ist doch nicht ernst zu nehmen. Wie aus dem Schreiben klar hervorgeht, handelte es sich nicht um die Herstellung arsenfreier Schwefelsäure, sondern um die Verwendung arsenfreier Gase zur Anhydridfabrikation. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen arsenfreien schwefligen Säure, begründeten wir in erster Linie damit, daß der Platinasbest nicht durch Sublimationsprodukte — zu denen doch das Arsen der Röstgase gehört — unwirksam werden kann, und daß somit die mit solchen Gasen arbeitenden Anlagen dauernd eine gleichmäßige Ausbeute behalten, da die mechanischen und chemischen Einflüsse in Wegfall kommen, welche der Platinasbest durch die Verunreinigungen erleidet.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik nahm an unserem Angebot lediglich aus dem Grunde ein Interesse, weil wir ihr versprechen konnten, daß die in ihrer alten Kontaktanlage durch das Unwirksamwerden der Kontaktmasse bestehenden Schwierigkeiten bei Anwendung unserer reinen, arsenfreien schwefligen Säure in Wegfall kommen würden. Nur in diesem Sinne kann die Anführung der Arsenfreiheit in unserem Schreiben aufgefaßt werden. Der unter II. a) 3 angegebene Nebenvorteil, daß das gewonnene Anhydrid chemisch rein sei, ist bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik praktisch gar nicht in Betracht gekommen, schon aus dem Grunde nicht, weil sie in der nach unseren Plänen später errichteten Kontaktanlage für die Absorption der Anhydridgase gewöhnliche konz. Schwefelsäure aus ihrem Kammerbetriebe benutzte, somit auch kein reines Oleum erhalten konnte. Wenn ihre gewöhnliche Schwefelsäure schon arsenfrei gewesen wäre, so konnte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik wieder nicht die Absicht haben, erst mit Hilfe unserer reinen schwefligen Säure arsenfreie Schwefelsäure herzustellen. Die Auslegung, welche sie unserem Schreiben geben will, führt somit immer in eine Sackgasse.

Da wir unsere damaligen Bemühungen, unsere arsenfreie schweflige Säure in die Anhydridfabrikation einzuführen, nicht auf die Badische Anilin- und Soda-Fabrik beschränkten, so können wir auch noch andere Beweise aus jener Zeit beibringen, daß wir uns hierbei auf die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß beriefen. Es sei nachstehend noch eine Stelle aus einem Briefwechsel mit der Rigaer chemischen Fabrik, Gebr. Jeftanowitsch in Riga, angeführt, der noch im Original vorhanden ist. In einem Schreiben, welches Dr. Schroeder in unserem Auftrage am 30./11. 1886 an diese Firma richtete, und dessen Eingang unterm 25./11. 1886 (russischer Zeitrechnung) bestätigt wurde, heißt es bezüglich des Arsens wie folgt:

„Ein wesentlicher Vorteil liegt auch noch darin, daß die nach unserem Verfahren dargestellte schweflige Säure absolut chemisch rein ist, so daß die Kontaktsubstanz nie verunreinigt und unwirksam werden kann, während die aus Schwefelsäure hergestellten Gase stets geringe Mengen Arsen enthalten, welche die Platinsubstanz mit der Zeit unwirksam machen.“

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontaktprozeß schon zu jener Zeit den Fachleuten be-

kannt war und nicht erst eine spätere Entdeckung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist.

3. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik behauptet ferner, daß wir (resp. Schroeder) die schädliche Wirkung des Arsens auf die Platinkontaktmasse direkt bestritten hätten. Da diese Behauptung auch von Lunge aufgenommen ist (Soda-industrie 1903, I, 939, Anmerkung), obwohl sie mit unseren eigenen Mitteilungen (Lunge, S. 970, Abs. 1, 2, 3) im Widerspruch steht, so sehen wir uns genötigt, dieser unzutreffenden Auslegung unserer Worte entschieden entgegenzutreten. Wir wissen zwar nicht, aus welcher speziellen Äußerung in unseren Schriftstücken die obige Behauptung abgeleitet werden soll, da nähere Angaben fehlen, doch nehmen wir an, daß es sich um nachstehende Sätze aus unserer Beschwerdeschrift an das Kaiserliche Patentamt vom 12./12. 1899 handelt. Diese Sätze lauten:

„Zudem können wir, entgegen den Ansichten der Gegenpartei, diejenigen Stoffe, welche wie Arsen und metallische Sublimate jene tiefergehende Wirkung auf das Platin ausüben, durchaus nicht für eben so verderbenbringend erachten, als die sich oberflächlich abscheidenden Häute von Kieselsäure und etwaigen mineralischen Staub. Sollten bei Anwendung gewisser Erze die angegebenen Erscheinungen eintreten, daß das Platin durch Aufnahme von Arsen, Antimon, Quecksilber usw. unwirksam wird, lange bevor die Durchlässigkeit der Kontaktmasse vermindert worden ist, so würde man derartige schädliche Bestandteile leicht wieder beseitigen können.“

Es ist also keineswegs gesagt, daß das Arsen nicht schädlich ist, sondern nur, daß sein Auftreten für die Kontaktmasse nicht ebenso verderbenbringend ist, wie das von Kieselsäure, weil das Arsen durch einfache Mittel aus der Kontaktmasse wieder entfernt werden kann, die Kieselsäure aber nicht. Dies ist ein Standpunkt, den wir auch heute noch vertreten. Wer noch nie mit stark fluorhaltigen Erzen gearbeitet hat, welche in wenigen Tagen das Vielfache des Platingehalts an Kieselsäure auf die Kontaktmasse legen (übertragen in Form von Fluorsilicium), der hat die größeren Schwierigkeiten der Gasreinigung noch gar nicht kennen gelernt. Dagegen ist die Abscheidung des Arsens, welche durch bloße Filtration der Gase mit absoluter Vollkommenheit bewirkt werden kann, eine einfache Operation. Und selbst wenn im Laufe der Zeit eine geringe Menge Arsen bis in die Kontaktmasse vordringen sollte, so kann diese durch Anwendung einfacher Mittel wieder beseitigt werden, ohne daß die Kontaktmasse auf nassem Wege umgearbeitet werden muß.

Unser Standpunkt ist später sogar von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewissermaßen sanktioniert worden, da sie nachträglich auch ein eigenes Verfahren erfunden hat, das Arsen aus der Kontaktmasse mittels eines Gastroms zu entfernen (D. R. P. 148 196). Somit scheint die Badische Anilin- und Soda-Fabrik selber nicht einmal ihr Verfahren der absoluten chemischen und mechanischen Gasreinigung im vollen Umfange anzuwenden, da sie sonst in den Besitz von unwirksam gewordenen Kontaktmassen nicht gelangt wäre.

Auch die Mitteilung von Stone, welche nach der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gegebenen Übersetzung dahin lauten soll, daß wir (resp. Schroeder) nicht glaubten, „daß Arsenik genierte“, ist lediglich dahin aufzufassen, daß wir Arsenik zu denjenigen Verunreinigungen der Röstgase zählen, welche mit einfachen Mitteln aus diesen entfernt werden können. Wir haben in allen Fällen, in denen es sich um die Verarbeitung von Röstgasen nach dem Kontaktverfahren handelte, die Frage gestellt, ob die Erze fluor- oder chlorhaltig sind, und bei dieser Gelegenheit geäußert, daß Arsen nicht geniert, nämlich aus dem Grunde nicht, weil es mit dem übrigen Flugstaub durch Filtration der Gase durch feinkörniges oder feinfaseriges Material bis auf die letzte Spur abgeschieden werden kann. Wenn nun trotzdem in dem von Stone angegebenen Falle Arsen bis auf die Kontaktmasse vorgedrungen ist, so liegt dies daran, daß die Filter für die abzuscheidende Arsenmenge zu klein waren, denn die vollständige Abscheidung des Arsens gelang auch hier, nachdem die von Stone konstruierten trockenen Asbestfilter eingeschaltet waren, also auch ohne Anwendung des „eigenartigen chemischen und mechanischen Reinigungsverfahrens“ der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Wenn wir die ganze Liste der Schädlinge in dem Patent 113 933 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchsehen, so finden wir auch nicht einen, welcher nicht direkt aus dem Kapitel „Flugstaub“ der Handbücher der Hüttenkunde oder Schwefelsäurefabrikation abgeschrieben werden könnte, lediglich mit Ausnahme der drei Gase: Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Diese drei sind aber noch niemals Bestandteile von Röstgasen gewesen. Wenn sie später in einzelnen Fällen durch sekundäre Prozesse entstanden sind, so liegt das nur daran, daß man Leitungen für die Abführung der Gase benutzte, welche aus ungeeignetem Material, das durch Schwefelsäure zerfressen wird, bestanden. Es ist doch weit einfacher, die Bildung dieser Gase von vornherein auszuschließen, als sie später durch einen umständlichen Prozeß abzuscheiden.

Wenn man diese unter normalen Umständen nicht vorkommenden Gase ausschaltet, so findet man in der Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik nur noch die bekannten Bestandteile des Flugstaubs, nämlich Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Arsen, Antimon, Phosphor, Quecksilber, Blei, Zink, Wismut, Thallium, Selen, Schwefel und Schwefelsäure. Diese kann man aber viel einfacher durch Filtration entfernen und braucht für diesen Zweck kein eigenartiges chemisches und mechanisches Verfahren anzuwenden. Gerade diejenigen schädlichen Bestandteile in Röstgasen, welche nicht zum Flugstaub gehören, wie z. B. Fluorsilicium, Salzsäuregas, (resp. Chlor) sind nicht von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, sondern von anderen als sehr schädlich für den Kontaktprozeß erkannt worden. Dabei ist die Salzsäure ein viel eigenartigeres Kontaktgift, als das viel umstrittene Arsen, da sie von der Kontaksubstanz nicht zurückgehalten wird. Geringe Spuren in den Gasen genügen, um die Kontaktwirkung erheblich herunterzudrücken, und die Umsetzung wird sogleich wieder

besser, sobald die Beimischung des Salzsäuregases aufhört. Die schädliche Wirkung des Arsens kann dagegen sehr wohl durch Bildung einer dünnen, sehr undurchlässigen Haut auf der Kontaktmasse erklärt werden, wie dies von Seiten O p l s in seiner Abhandlung: „Arsen als Kontaktgift“, geschieht (Chem.-Ztg. 29, [1905]). Auch wäre es möglich, daß die Arsensäure von den Basen der Trägersubstanzen gebunden wird, da sie durch einen starken Überschuß von Schwefelsäuredämpfen wieder abgetrieben werden kann (siehe D. R. P. 135 887).

Wie man sich aber auch die Wirkung des Arsens auf die Kontaksubstanz erklären mag, jedenfalls möchten wir feststellen, daß wir Arsen nicht zu den unschädlichen, sondern nur zu den weniger unangenehmen Bestandteilen der Röstgase in bezug auf den Kontaktprozeß gerechnet haben.

4. Schließlich sei noch zu den Ausführungen über die Tragweite des Patents 113 933 bemerkt, daß für uns ein Grund, den Weg der Nichtigkeitsklage zu beschreiten, nicht mehr vorlag, nachdem erstens die Benutzung von Rieseltürmen, als für den Reinigungsprozeß ungeeignet, mit klaren Worten aus dem genannten Patent ausgeschlossen worden, und nachdem wir zweitens erkannt hatten, daß die von uns ursprünglich gehegte Befürchtung, das Fluor komme in geringen, analytisch nicht feststellbaren Spuren in allen Schwefelerzen vor, nicht zutreffend war. Es hat sich später ergeben, daß das Fluor in unserem Betriebe ausschließlich aus einer bestimmten schwedischen Blende stammte, und daß geringe Mengen nur dadurch in unsere übrigen Erze übergegangen waren, weil die einzelnen Erzsorten in der Erzmühle nicht mit absoluter Genauigkeit auseinander gehalten werden konnten. Als wir später von der Verhüttung jener schwedischen Blende, deren Gase in wenigen Tagen die Kontaktkörper mit einer dicken Kieselsäurehaut überzogen, Abstand nahmen, hörten jene unangenehmen Erscheinungen bald auf und es zeigte sich in der Folge, daß die hauptsächlich in Betracht kommenden Schwefelerze der Welt, wie die spanischen Kiese,

vollständig fluorfrei sind und auch nach jahrelangem Betriebe nicht den geringsten Hauch von Kieselsäure auf die Kontaktmasse übertragen, auch dann nicht, wenn nur mittels trockener Filtration der Gase gearbeitet wird.

Seitdem wir fluorhaltige Erze, als zu schwierig, überhaupt nicht mehr verarbeiten, ist jene von uns ursprünglich befürchtete eigenartige Rechtslage nicht eingetreten, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik einen Patentschutz auf ein Verfahren erlangt hätte, dessen Anwendung für die Entfernung der von ihr angeblich entdeckten und genannten Verunreinigungen nicht notwendig ist, da diese einfacher durch Filtration entfernt werden, das aber für die Zersetzung des von uns aufgefundenen Fluorsiliciums von Bedeutung hätte sein können.

Soweit uns bekannt, arbeiten alle Fabriken, welche nicht direkt von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eingerichtet sind, mittels Filtration der Gase und wenden jenes „eigenartige chemische und mechanische Reinigungsverfahren“ nicht an, welches nach Patentanspruch 1. darin besteht, daß man die gekühlten Gase „einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprozeß so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen ergibt“.

Auch das Einblasen von Luft oder Wasserdampf in die Gase nach Patentanspruch 2 dürfte nirgends in Betracht kommen, selbst in denjenigen Ländern nicht, in welchen ein Patentschutz nicht besteht.

Die übrigen Ausführungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erledigen sich von selbst, denn es hat noch niemand ein Patent verletzt — indem er es nicht anwandte.

A.-G. für Zinkindustrie  
vorm. Wilhelm Grillo,  
Abteilung Hamborn.

## Referate.

### I. 4. Agrikultur-Chemie.

**B. Sjollega. Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen.** (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. f. Agric. Ch. 34, 423.)

Die Kolloidsubstanzen des Bodens lassen sich sehr leicht mit Fuchsin, Methylviolet, Methylenblau und anderen wässrigen Lösungen verschiedener Farbstoffe färben, ohne Anwendung irgend eines Zusatzes. Wenn man einige Gramme eines lehmigen oder tonigen Bodens mit solcher Farbstofflösung schüttelt, so entfärbt sich die Flüssigkeit; die Kolloidsubstanzen färben sich, und die Quarzkörper bleiben ungefärbt. Sandböden nehmen nur wenig Farbstoff auf. Da sich außerdem Kieselsäure, Tonerde, Aluminiumsilikate gegen verschiedene Farbstoffe verschieden verhalten, so läßt sich vielleicht hierauf eine quantitative Bestimmungsmethode gründen.

Rk.

**J. König. Bestimmung der Fruchtbarkeit und des Nährstoffbedürfnisses des Ackerbodens,** (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. 34, 296—300.)

Zur Bestimmung der Fruchtbarkeit des Bodens kann man die physikalischen oder die chemischen Eigenschaften des Ackerbodens zugrunde legen. Zwei wichtige physikalische Faktoren bei der Bodenbeurteilung sind die Benetzungswärme und die Hygroskopizität. Unter Benetzungswärme ist diejenige Wärme zu verstehen, welche 1 g trockenen Bodens bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt; unter Hygroskopizität diejenige Wassermenge, ausgedrückt in Gewichtsprozenten des trockenen Bodens, welche die Bodenoberfläche in der Dicke von einer Molekülschicht Wasser bedeckt. Die Benetzungswärme wird durch Einwirken von flüssigem Wasser auf wasserfreien Boden im Eiskalorimeter ermittelt und für 1 g Boden ausgedrückt; die Hygroskopizität bestimmt