

es den Patentschutz wegen Nichtzahlung von Gebühren gleich nach dessen Erteilung zur Löschung bringt, also binnen einer Frist, die völlig unzureichend ist zur Erkenntnis des wirtschaftlichen Wertes der Erfindung, und noch bevor sich für den Patentinhaber Gelegenheit dazu hätte bieten können, seinem Besitze irgend welche wirtschaftliche Bedeutung zu geben.

Besagt nun auch die unmittelbar nach ihrer Erteilung und von Gesetzes wegen erfolgende Vernichtung von 37% der Patente, wie wenig Wert das Reich auf Erstattung seines im Patenterteilungsverfahren erlittenen Verlustes legt, und verzichtet das Reich damit kurzerhand auf etwa 123 914,12 M durchaus erstattungsfähige Ausgaben, so würden diese Umstände allein dennoch keinen erheblichen Anlaß zur Äußerung von Bedenken geben, wenn der Verzicht nicht gleichzeitig zur Folge hätte, daß auch der Patentinhaber sein wohlverworbenes Recht auf Alleinbesitz der in seinem Patente niedergelegten Erfindung einbüßt, von der feststeht, daß sie ohne Zutun des Reiches entstanden ist, und die deshalb ebenso unantastbares Eigentum des Patentinhabers sein sollte, wie es ein Werk der Dichtkunst oder ähnliches für dessen Urheber ist. —

Als Härte wird auch die Löschung von Patenten empfunden in Fällen, wo sie 15 Jahre nach deren Anmeldung erfolgt, und wenn entweder das Patenterteilungsverfahren eine Reihe von Jahren gedauert und um ebenso lange Zeit den Schutz verkürzt hat, oder wenn der Erfindungsgegenstand erst während der letzten Jahre der Schutzdauer vom Verkehr aufgenommen worden ist. Hier beläuft sich die Zahlung des Patentinhabers auf 5300 M, sein Opfer an Geld und Mühe zugunsten der Ausgestaltung seiner Erfindung ist unter Umständen unermesslich. Er würde deshalb den begründeten Anspruch darauf haben, daß ihm sein Schutzrecht so lange Zeit verbleibt, als zur Erzielung eines dem Einsatze an Geld und Mühe entsprechenden Gewinnes nötig ist. Aber auch hier sehen wir, wie das Reich nach Ablauf der 15 Jahre den Verfall des Patentschutzes verfügt unbeschadet des Umstandes, daß es 5300 M entrichtet erhalten hat und ohne Sorge darum, ob der Patentinhaber einen auch nur diesen Betrag erreichenden Gewinn mit seiner Erfindung bereits erzielt hat.

Dem vielfach empfundenen Bedürfnis nach einer zweckmäßigeren Gestaltung der Einnahmen- und Ausgabenquelle des Patentamtes und nach Herbeiführung eines annehmbaren Verhältnisses zwischen den für die Aufrechterhaltung des Schutzes erforderlichen Ausgaben des Patentinhabers einerseits und seinen Aussichten auf Erträgnis andererseits soll mit folgenden, im wesentlichen auf zwei Punkte hinauslaufenden Vorschlägen Rechnung getragen werden (vgl. diese Z. 19, 1588 [1906]). Danach werden die Bestimmungen über die Patentgebühren durch minder drückende, nämlich durch solche ersetzt, nach denen die Schutzdauer durch die bloße Zahlung einer jährlichen Grundgebühr von 20 M verlängert wird, und nur von gewinnbringenden Patenten soll außerdem ein Zuschlag in Höhe von etwa 3% des Gewinnes zu zahlen sein. Wem dessen Berechnung jedoch nicht genehm ist, dem soll es freistehen, statt der 3% des Gewinnes als Zuschlag eine Gebühr zu erlegen, welche — wie nach § 8, 2 des

heutigen Patentgesetzes — das erste Mal 50 M beträgt und weiterhin jedes Jahr um 50 M bis zum Höchstbetrage von 700 M steigt. Wenn der Besitzer eines solchen Patentbesitzes den Zuschlag nicht oder in ungenügender Höhe erlegt, soll wie bei einer Steuerhinterziehung Strafe eintreten. Der zweite Punkt der Vorschläge bezweckt, dort helfend einzuwirken, wo der Erfindungsgegenstand erst während der letzten Jahre der Schutzdauer vom Verkehr aufgenommen worden ist, und wo dem begründeten Anspruch auf Erzielung eines dem Einsatze an Geld und Mühe entsprechenden Gewinnes nur mittels eines länger als 15 Jahre währenden Patentschutzes zu genügen ist. Zu diesem Zweck wird dessen Ausdehnung auf 25 oder mehr Jahre vorgeschlagen.

## Beiträge zur Kenntnis der Fumarolen-tätigkeit II.

Von Prof. Dr. F. HENRICH-Erlangen.

(Eingeg. d. 3./12. 1906.)

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift über Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava berichtet<sup>1)</sup> und eine Hypothese über Fumarolenbildung aufgestellt. Ich vertrat dabei die Ansicht, daß bei diesem Prozesse oft nicht allein eine mechanische Ausstoßung von bereits vorher im vulkanischen Magma vorhandenen Dämpfen von Alkali- und Eisenchlorid usw. stattfindet, sondern daß sich diese Chloride auch sekundär aus schon erstarrter, aber noch heißer Lava bilden können, wenn Wasserdämpfe und Salzsäuregas auf sie einwirken. [In jener Abhandlung erwähnte ich folgenden Versuch. Lavastückchen waren mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann in einem Verbrennungsrohr zur Rotglut erhitzt worden. Als ich nun feuchte Luft über diese Lava streichen ließ, setzte sich vorn ein wässriges Destillat ab, das wesentliche Mengen Kochsalz enthielt. Um über die Bildung dieses Natriumchlorids Auskunft zu erhalten, habe ich weitere Versuche angestellt, über die ich hier in Kürze berichten möchte.

Als Lava mit Wasser gewaschen wurde, fiel es mir auf, daß auch bei scheinbar ausgewaschenem Gestein stets Chlorionen wieder nachweisbar wurden, wenn die Lava von neuem einige Zeit mit Wasser in Berührung geblieben war. Um ihr die löslichen Chloride völlig zu entziehen, extrahierte ich sie mehrere Tage lang in einem Soxhlet'schen Apparate mit Wasser und fand, daß sie dabei wesentliche Mengen Substanz verliert. Verschiedene Proben der Laven von Boscotrecase gaben meist mehr als 1% Substanz an Wasser ab, als sie zwei Tage lang im Soxhlet'schen Apparate extrahiert wurden. In diesen wasserlöslichen Produkten befanden sich stets erhebliche Mengen von Kochsalz. In einem Falle führte ich auch eine quantitative Bestimmung in der folgenden Weise aus. Zur Ablösung der Etikette wurde das Handstück zuerst kurze Zeit in Wasser gelegt, dann getrocknet und fein pulverisiert. 30 g des feinen Pulvers lieferten, zwei Tage im Soxhlet'schen Apparat mit Wasser

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 1326 (1906).

behandelt, ein wasserlösliches Extrakt, dessen Menge nach schwachem Glühen<sup>2)</sup> 0,25 g betrug. Dieser Glührückstand enthielt 0,0208% Chlor, das so gut wie vollständig an Natrium und Kalium gebunden war. Daraus berechnet sich, daß 1 kg jener Lava mehr als ein Prozent Alkalichlorid enthielt, das ihr — im Laufe von zwei Tagen — im Soxhletschen Apparate mit Wasser entzogen werden kann. Vergl. auch Stoklasa, Berichte, d. d. chem. Ges. **39**, 3533 (1906).

Nun hat es sich weiter gezeigt, daß Chloralkalien nicht unerheblich mit stark überhitztem Wasserdampf flüchtig sind. Ich beobachtete diese Erscheinung zuerst, als ich ein Gemisch von Sand und Kochsalz im Verbrennungsrohr zum Glühen erhitzte<sup>3)</sup>. Wenn die Materialien nicht sorgfältig getrocknet waren, setzte sich immer ein dünner Ring von Kochsalz kurz vor dem Ende des Ofens im Rohre ab. Auch aus dem sauer reagierenden Kondensationswasser konnte stets Kochsalz in Kristallen abgeschieden werden, selbst wenn die vorderste Schicht der Rohrfüllung aus reinem Sande bestand<sup>4)</sup>. Für die Flüchtigkeit des Kochsalzes mit überhitzten Wasserdämpfen spricht besonders folgender Versuch. Ein Verbrennungsrohr wurde an seinem einen Ende auf eine kurze Strecke etwas verjüngt und der innere Raum desselben durch einen Pfropfen von gewaschenem und ausgeglühtem Asbest in zwei Teile geteilt. Der kleinere Raum von ca. 30 cm Länge wurde auf 10 cm mit einem Gemisch von 1 T. Kochsalz und 2 T. Sand, die beide vorher gut ausgeglüht worden waren, beschickt. Auf dies Gemisch kam wieder gewaschene und geglühte Asbestwolle in lockerer Füllung. Von der anderen Seite war schon vorher gewaschener und geglühter Sand auf eine Länge von 55 cm eingefüllt worden. So vorbereitet, wurde das Rohr im Verbrennungssofen zur starken Rotglut erhitzt, während ein trockener Luftstrom über die Füllung strich. Auch nach mehrstündigem Erhitzen setzte sich nur ein Hauch von einem Sublimat kurz vor der Ofenmündung im Rohre ab. Nachdem dieser Anflug entfernt war, wurde ein Teil des soeben geglühten reinen Sandes mit Wasser extrahiert und auf Chlorionen geprüft. Es waren keine nachzuweisen. Nun bog ich das Rohr hart vor dem Ende des Ofens rechtwinklig um und stellte letzteren unter etwa 30° geneigt, so daß bei dem folgenden Versuche die Dämpfe ihren Weg bergauf über die Schicht glühenden, reinen Sandes nehmen mußten. Nachdem der Asbest am verjüngten, jetzt tief stehenden Ende des Rohres mit ca. 10 cm destilliertem Wasser angefeuchtet war, erhitzte ich zunächst den vordersten Teil der Schicht reinen San-

des zur Rotglut, sorgfältig darauf achtend, daß das Wasser am Ende des Rohres noch nicht verdampfen konnte. Erst als der vordere Teil des Rohres in starker Rotglut stand, ward allmählich die Sand-Kochsalzmischung in den gleichen Zustand gebracht, wobei dann auch das Wasser im Asbest allmählich verdampft. Der Rest ward mit Hilfe heißer Kacheln verflüchtigt. Mit der Verdampfung des Wassers begann sich kurz vor der hochstehenden Ofenmündung ein Sublimat abzusetzen, das völlig frei von Silicium war und aus reinem Kochsalz bestand. Auch aus dem entweichenden Wasser ward Chlornatrium in Substanz isoliert. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich, daß der Transport nicht durch flüchtige Verbindungen des Siliciums stattgefunden hatte. Als der Versuch in einer Anordnung wiederholt wurde, bei der statt des Sandes stark extrahierte Lava von Boscotrecase in Anwendung kam, wanderte das Kochsalz infolge seiner Flüchtigkeit mit überhitzten Wasserdämpfen ebenfalls bergauf. In der gleichen Weise wurde nun ein Versuch angestellt, bei dem statt Kochsalz Chlorkalium zur Verwendung kam. Auch diese Verbindung erwies sich als mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig und zwar hatte es den Anschein, als ob sie unter gleichen Bedingungen in etwas größerer Menge nach oben transportiert würde, als Kochsalz.

Interessant waren Versuche, bei denen Chlorammonium (ohne Wasserdampf) über glühende Lava sublimiert wurde. Schon bei schwachem Erhitzen setzte es über die Lavaschicht hinweg und schied sich, fast weiß, kurz vor der Ofenmündung ab. Bei höherer Temperatur aber waren die Sublimat von Eisenverbindungen gefärbt. Freilich war die Färbung auch bei der höchsten Temperatur des Verbrennungssofens nie sehr bedeutend. Auch diese Versuche sollen unter Zuhilfenahme eines Thermoelementes ergänzt und auf höhere Temperaturgebiete ausgedehnt werden, denn vielleicht kann man auf diesem Wege Anhaltspunkte über die Temperaturverhältnisse erkaltender Lavaströme erhalten, die, wie jener von Boscotrecase, stark Salmiak usw. aushauchen.

Nun zeigten sich auf der jüngst geflossenen heißen Lavaschicht, die das Tälehen zwischen Boscotrecase und Torre dell' Annunziata bedeckt, zahlreiche Fumarolen. Ihnen entströmte vorzugsweise Wasserdampf, und an dessen Austrittsstellen aus der Lava setzten sich vor den Augen des Beschauers weiße Krusten ab, von denen ich an verschiedenen Stellen Proben nahm. In allen fand ich als Hauptbestandteil Chlorammonium, daneben in einer Menge von 1—2 Prozent Chlornatrium und Chlorkalium. Die Menge dieser Abscheidungen erschien im Vergleich mit der gesamten Lavamenge sehr gering. Ich sah diese Fumarolentätigkeit drei Wochen, nachdem die Lava der Bocca entströmt war, und es erschien mir unwahrscheinlich, daß die Lava in diesem doch schon vorgeschrittenen Stadium der Erkaltung noch selbsttätig Chloralkalidämpfe ausstößt oder sie wenigstens durch ihre Eigenwärme allein an die Oberfläche befördert. Durch den Nachweis, daß einesteils mehrere Proben jener Lava nicht unwesentliche Mengen von Chloralkalien in leicht extrahierbarer Form enthalten, und daß andererseits Kochsalz und Chlorkalium mit über-

2) Um organische Substanz und Ammoniumsalze zu entfernen.

3) Dieser Versuch wurde angestellt, um zu sehen, ob sich hierbei Salzsäure entwickelt. Schon Gay-Lussac fand (Friedrichs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 536), daß sich Salzsäure aus Kieselsäure und Kochsalz beim Erhitzen bildet. In der Tat entwich bei Rotglut konstant eine geringe Menge Salzsäure. Bei höherer Temperatur dürfte die Entwicklung dieses Gases sich wesentlich verstärken.

4) Enthielt der Sand organische Substanz, so war vorn stets Chlorammonium nachweisbar.

hitzten Wasserdämpfen (vielleicht auch mit Salmiakdämpfen) flüchtig sind, scheint mir noch ein anderes Moment für die Beförderung jener Fumarolenprodukte an die Oberfläche in Betracht zu kommen. Indem überhitzte Wasserdämpfe jene heiße Lava durchstreichen, lösen sie Chloralkalien und andere flüchtige Substanzen heraus und führen sie mit sich. Beim Austritt aus der heißen Region der Lava kann sich dann der größte Teil der mitgeführten, schwer flüchtigen Substanzen abscheiden<sup>5)</sup>.

Meine bisherigen Versuche gelten für ein Temperaturbereich von 500—700°. Ich beabsichtige, die Untersuchung auf höhere Temperaturgebiete auszudehnen.

## Betrachtungen über die Konstitution der Alkalisalze des Phenolphthaleins und über das Verhalten des Phenol- phthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration.

VON B. M. MARGOSCHES.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie der deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.

(Eingeg. d. 25./8. 1906.)

Das Verhalten der in der Azidimetrie und Alkalimetrie gebräuchlichen Indikatoren gegen Alkalilaugen und Säuren ist größtenteils nur hinsichtlich der in der Maßanalyse üblichen Konzentrationen der genannten Maßflüssigkeiten studiert und festgestellt worden; eine überaus große Anzahl von Veröffentlichungen beschäftigte sich auch mit der Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der gebräuchlichsten Indikatoren. Das Verhalten der letzteren gegen konzentrierte Alkalilaugen und Säuren wird dagegen auch in größeren Lehrbüchern der analytischen Chemie meist unberücksichtigt gelassen, obwohl dasselbe besonders mit Rücksicht auf die „Theorie der Indikatoren“ von großem Interesse ist.

Gelegentlich einer im Jahre 1902 durchgeführten Untersuchung über das Verhalten von konz. wässrigen Lösungen von Alkalihydroxyden und -silikaten für spezielle technische Zwecke hatte ich wiederholt Gelegenheit, eine bekannte Erscheinung, nämlich die der Entfärbung der — durch verdünnte Alkalilauge — rotgefärbten alkoholischen Phenolphthaleinlösungen durch konz. Alkalilaugen wahrzunehmen.

Da die rote Farbe der alkalischen Lösung von Phenolphthalein auf die Farbe des Phe-

nolphthaleinions zurückgeführt wird, so lag der Versuch nahe, ob in Übereinstimmung mit der Indikatorentheorie beim Erwärmen der durch konz. Lauge entfärbten Lösung oder durch Verdünnen derselben mit Wasser, die Rotfärbung wieder zum Vorschein kommen werde. Diesbezügliche Versuche führten zu einem positiven Ergebnisse.

Ich zog nun zur näheren Orientierung hierüber — nach erfolgloser Durchsicht einiger analytischer Werke — die im Jahre 1901 erschienene inhaltsreiche Monographie von F. Glaser, betitelt: „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie“, zu Rate und fand diesbezüglich auf S. 98 derselben folgende Angabe:

„Stärkere Alkalilaugen lassen die rote Farbe des Indikators nicht zum Vorschein kommen; es findet offenbar Zerstörung des Moleküls statt, da auch beim Verdünnen mit Wasser die Rötung nicht auftritt.“

Diese Angabe stand teilweise im Widerspruche mit den Ergebnissen meiner Beobachtungen, und ich habe zunächst — um nicht unnützer Weise bereits genau festgestellte Tatsachen zu überprüfen — die einschlägige Literatur gesichtet. Hierbei zeigte sich nun, daß das durch die genannten Versuche beobachtete Verhalten des Phenolphthaleins bereits bekannt und in vielen Hand- und Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben ist.

Eine Veröffentlichung meiner Versuche für sich allein hätte wohl nur eine „Bestätigung älterer Beobachtungen“ bedeutet, und es wurde daher seinerzeit von einer solchen abgesehen; obwohl eine Berichtigung der Angabe von Glaser am Platze gewesen wäre, insbesondere weil letztere sich auch in einem unserer besten analytischen Lehrbücher wiederfindet.

Eine in dieser Zeitschrift vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Dr. R. Cohn (diese Z. **19**, 1389 [1906]) veranlaßt mich, an dieser Stelle auch das im allgemeinen nur wenig bekannte Verhalten des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration zu erörtern; um so mehr, als inzwischen die Fortsetzung der oben erwähnten Versuche (nach verschiedener Richtung) auch einige bisher noch unbekannte Tatsachen ergeben hat.

Über das Verhalten und die Konstitution des Phenolphthaleins, speziell in verdünnt alkalischer Lösung, liegen viele umfangreiche, zum Teil sich widersprechende Untersuchungen vor, die bei der Besprechung des Verhaltens des Phenolphthaleins gegen Alkalilaugen höherer Konzentration herangezogen werden müssen. Die bisher erschienenen Veröffentlichungen wurden noch nicht in der Form einer zusammenfassenden Darlegung — auf welche verwiesen werden könnte — wiedergegeben, und es erscheint daher zweckmäßig, der Beschreibung des Verhaltens des Phenolphthaleins gegen konz. Alkalilaugen, eine auf den obengenannten Gegenstand sich beziehende — so weit als möglich vollständige — Literaturübersicht vorzuschicken.

<sup>5)</sup> In der früheren Abhandlung ist der Satz S. 1326: „Angaben über Tatsachen, die letzteres (die Anwesenheit von Dämpfen von Chloriden des Eisens, Natriums usw. in den Gasen des Kraters) direkt beweisen, habe ich freilich bisher nicht finden können“, nicht mehr aufrecht zu erhalten. — In betreff des Chorgehaltes der Fumarolen- und Kratergase muß noch betont werden, daß Chlor bei entsprechend hoher Temperatur natürlich auch durch Dissoziation von Chloriden, besonders von Eisenchlorid, entstehen kann.