

säure dehydrierten Schellack bei 100—102° zwei Stunden lang zu trocknen, nicht Wasserbadtemperatur gemeint ist, die dazu zu niedrig ist. Ungenügendes Trocknen oder Erhitzen ist daran erkenntlich, daß die eingetrocknete Alkohollösung selbst nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure in Alkohol nicht klar löslich ist. In solchen Fällen muß das Eintrocknen mit neuen Mengen Salzsäure wiederholt werden, und zwar nach möglichst gutem Zerkleinern.

Ich höre auch, daß man versucht hat meine Harzprobe mittels Schwefelsäure und Zucker nicht an diesem Alkoholextrakt, sondern am ursprünglichen Schellack zu erproben. Da der Cochenillefarbstoff störend wirkt, so muß derselbe zerstört sein, ehe die Probe ausgeführt wird.

Was nun die Zusammensetzung aller reinen und wirklichen Schellacke betrifft, so habe ich mich überzeugt, und zwar durch Untersuchung zahlreicher Sorten, daß alle nur wenig von der von mir angegebenen Norm — 8% Alkohollösliches — abweichen.

Ausnahmen bilden nur Körnerlacke, die mehr enthalten, und zwar bis zu 16%. So fand ich:

	Öle	Wasser- löslich
für Teelhaar . . . . .	10,55	5,80
	16,63	—
Koosmi Körnerlack im Laboratorium, aus Koosmi-Stocklack hergestellt . . .	9,64	4,35
	9,24	—

Der Grund hierfür ist, daß Körnerlack noch viele Fragmente von Zweigen und Insekten enthält, deren Fett und Salze den Alkoholextrakt anreichern. Wenn der Körnerlack zur Schellackfabrikation gebraucht wird, so bleiben diese Unreinheiten im Filtersack zurück und werden dann als „Refuse-Schellack“ verkauft, welcher noch an 70% Schellack und Fett enthält. Gepulvert ist er als solcher nicht erkennbar, und Unterschieben für guten Schellack ist nur durch die Analyse zu erkennen oder das Mikroskop. In der von mir im hydrolysierten Schellack nachgewiesenen krystallisierten Trioxypalmitinsäure erkannte ich eine Säure:  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOHCH}_3$ , da dieselbe durch Oxydation mittels übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung glatt in Sebacin-säure und  $\delta$ -Oxycapronsäure zerfällt<sup>1)</sup>. Die Reaktion wird mit einem Überschuß von Permanganat in der Kälte ausgeführt und dann der Überschuß nach etwa 8 Stunden durch schweflige Säure beseitigt. Die in schön rhombischen Tafeln krystallisierte Trioxypalmitinsäure verliert beim Erhitzen auf etwa 130—140° ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid, amorph, elastisch und unlöslich in Alkohol. Durch längeres Kochen mit Natronhydrat läßt sich dieses wiederum hydrieren. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisiert jedoch jetzt in Nadeln, die wiederum beim Erhitzen ein Molekül Wasser verlieren.

Schellack, der mit erheblichen Mengen Harz durch Zusammenschmelzen verfälscht wurde, gab diese Nadeln direkt.

Diese Säure scheint sich durch Verschiebung der Oxygruppen gebildet zu haben.

<sup>1)</sup> Für analytische Belege siehe Journal, Frank-lin-Institute 1908, Seite 218.

## Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von M. DENNSTEDT.

(Eingeg. 17./3. 1909.)

Aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

Im laufenden Jahrgange dieser Zeitschrift, Seite 436 hat Dr. M. Holliger eine sehr ausführliche vergleichende Arbeit über die Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks veröffentlicht und ist dabei auch auf die beiden Methoden (Sauer und Dennstedt) eingegangen, die den sogenannten flüchtigen oder verbrennlichen Schwefel liefern. Es herrscht kaum noch Zweifel darüber, daß dieser Begriff veraltet und nicht mehr haltbar ist, da die jeweilig gefundene Menge dieses Schwefels von äußeren Umständen abhängt und daher, auch mit derselben Methode bestimmt, in gewissem Maße schwankende Zahlen geben muß. Die Menge dieses Schwefels gibt auch keinen Anhalt dafür, wie viel Schwefel etwa bei der Vergasung der Kohlen in das Leuchtgas gehen wird. Will man über die Form, wie sich der Schwefel in der ursprünglichen Steinkohle vorfindet, einigermaßen Aufschluß gewinnen, so muß man, wie das in unserer Arbeit über die Selbstentzündlichkeit der Steinkohle<sup>1)</sup> geschehen ist, unterscheiden zwischen organischem, Pyrit- und Sulfatschwefel; erst dann bekommt man über die Verteilung des Schwefels ein genaues Bild und kann sich dann vielleicht auch über die Vorgänge bei der Vergasung eine annähernd richtige Vorstellung machen, die unter Umständen zur Beurteilung einer Kohle für gewisse technische Zwecke dienen kann.

Bei der Leuchtgasgewinnung stehen die Steinkohlen unter schwachem Minderdruck, und da die Retorten nicht vollkommen luftdicht schließen, wird dauernd ein schwacher Luftstrom hindurchgesaugt, so daß auch schwache Oxydation und damit Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und vielleicht auch von Eisenoxyd und Sulfat aus dem Pyrit eintreten kann. Im wesentlichen wird aber Reduktion stattfinden, und deshalb findet man in den Koks Schwefelmetalle, d. h. Schwefelwasserstoffentwicklung beim Übergießen mit Salzsäure. Der im Innern der Retorte aus dem Pyrit abgespaltene Schwefel destilliert über glühende Kohle und gibt Schwefelkohlenstoff, Wasserdampf und Schwefel wird bei der hohen Temperatur auch Schwefelwasserstoff bilden. Den „organischen“ Schwefel finden wir im Gase in organischen Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoff wieder.

Für die gewöhnliche Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks kann es sich immer nur um den Gesamtschwefel handeln. Für diesen Zweck, d. h. wenn es sich um die Schwefelbestimmung allein handelt, sind aber die beiden Methoden, Sauer und Dennstedt, vollständig gleichwertig, sie stimmen sogar in Apparatur und Ausführung ziemlich überein und unterscheiden sich nur in der Art der Absorption der Oxyde des Schwefels. Ob nun diese leichter, sicherer und be-

<sup>1)</sup> Siehe M. Dennstedt und R. Bünz, Die Gefahren der Steinkohle; diese Z. 21, 1825 (1908).

quemer ist, wenn man sie in einer Flüssigkeit oder in Bleisuperoxyd auffängt, ist Ansichtssache. Handelt es sich nur um die Schwefelbestimmung, so ist es einfacher, weder das eine, noch das andere zu benutzen, sondern die Absorption in calcinierter Soda, die sich in eingeschobenen Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr befindet, zu bewirken, wie wir das bei der Schwefelbestimmung im Pyrit<sup>2)</sup> s. Z. beschrieben haben.

Auf jeden Fall muß für die Bestimmung des Gesamtschwefels, und nur diese hat Sinn, das Rohr ausgespült und die in der Asche zurückgebliebene Schwefelsäure bestimmt werden. Das ist aber bei der Absorption mit Soda eine ganz einfache Sache, denn man braucht die Asche mitsamt dem Schiffchen nur mit Sodalösung auszukochen und diese Lösung der Hauptsodalösung hinzuzufügen und mit ihr gemeinsam zu fällen. Wenn Herr Holliger die Methode in dieser Form noch einer Prüfung unterziehen wird, so wird er sich überzeugen, daß sie außerordentlich einfach ist, jedenfalls einfacher als die Sauer'sche Methode und auch einfacher als alle übrigen Verfahren für die Bestimmung des Gesamtschwefels nach den Schmelzmethode mit Ausnahme vielleicht der Eschka'schen. An eine Begrenzung der anzuwendenden Menge auf 0,3 g ist man nicht gebunden, man kann ebenso wie bei Sauer bis zu 1 g anwenden; denn die mögliche Geschwindigkeit hängt nur von der Art und Sicherheit der Absorption ab. Legt man zwei 14 cm lange Schiffchen mit Soda vor, so wird bei genügendem Erhitzen selbst bei stärkstem Strome kein Schwefeldioxyd unabsorbiert die Soda überschreiten.

An die Grenze von etwa 0,3 g ist man jedoch gebunden, wenn man die Schwefelbestimmung mit der Elementaranalyse verbinden will, ebenso muß dann zur Absorption Bleisuperoxyd verwendet werden. Da der Schwefelgehalt der Steinkohlen nur selten unter 1% sinkt, wird die Schwefelbestimmung noch immer genügend genau.

Die von Herrn Holliger angegebene Schwierigkeit, daß das Bleisuperoxyd oft durchs Filter gehe, ist ganz belanglos, denn das geschieht immer nur mit den ersten Kubikzentimetern, gibt man diese auf das Filter zurück, so ist der Übelstand in wenigen Minuten behoben.

Die Vergasung und Verbrennung bei der Elementaranalyse wird bei Steinkohlen, wie das auch Herr Holliger vorschlägt, im Chemischen Staatslaboratorium schon seit Jahren von vorn nach hinten ausgeführt, so wie das für alle organische Substanzen bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft beschrieben ist<sup>3)</sup>. Die Verbrennung und Schwefelbestimmung in den Koks verläuft wie bei den Steinkohlen, nur kann die Verbrennung, da eine Vergasung nicht mehr vor sich geht, gleich von vornherein sehr viel schneller vorgenommen werden.

<sup>2)</sup> Siehe M. Dennstedt u. F. Haßler, diese Z. 19, 1668 (1906).

<sup>3)</sup> M. Dennstedt, Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse, Berl. Berichte 1908, 600.

## Gerichtliche Entscheidungen, Verträge, Gesetze, Verordnungen, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1908.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Schluß von Seite 686.)

### E. Entscheidungen ausländischer Gerichte.

I. Österreich. 1. Entscheidung der Beschwerdeabteilung A vom 21./2. 1907: Die Inanspruchnahme einer dem Anmelder auf Grund eines Staatsvertrags zustehenden günstigeren Priorität kann mit Rechtswirkung auch im Zuge des Beschwerdeverfahrens erfolgen.“ Im vorliegenden Falle handelte es sich um die auf Grund des deutsch-österreichischen Staatsvertrags vom 6./12. 1891 in Anspruch zu nehmende Priorität, durch deren Anerkennung die Patentfähigkeit der in Frage stehenden Erfindung bedingt wurde (127).

II. Frankreich. Entscheidung der dritten Kammer des Tribunal civil de la Seine vom 3./4. 1908: „Klagt der Inhaber eines nach Unionspriorität älteren Patents auf Vernichtung des demnach jüngeren Patents, so kann der Inhaber des letzteren Patents nicht widerklagend die Nichtigkeit des älteren Patents wegen Nichtneuheit geltend machen.“ Tatbestand: M. meldete eine Erfindung am 4./4. 1906 in Frankreich an und erhielt ein Patent am 10./7. 1906. Am 3./7. 1906 meldete die Klägerin die nämliche Erfindung an, und indem sie für dieselbe die Priorität der deutschen Anmeldung vom 8./9. 1905 in Anspruch nahm, erhob sie gegen M. Nichtigkeitsklage. M. stützte sich gegenüber dieser Klage auf die Bestimmung des Artikels 4 des Unionsvertrags: „Vorbehaltlich der Rechte Dritter“; das habe zur Folge, daß ihm als dem ersten Anmelder in Frankreich die spätere Anmeldung nicht schädlich werden könne; es müßten demnach zwei Patente erteilt werden. Ferner machte M., aber gleichfalls vergeblich, geltend, daß er bereits vor dem 8./9. 1905, also vor der ersten Anmeldung der Nichtigkeitsklägerin, in Deutschland im Besitze seiner Erfindung gewesen sei. Schließlich behauptete M., die Erfindung der Klägerin entbehere der Neuheit. Aber auch dieser Umstand kann der gegen sein eigenes, denselben Erfindungsgegenstand betreffendes Patent gerichteten Nichtigkeitsklage nur förderlich sein (288 f.).

III. Vereinigte Staaten. I. Entscheidung des Commissioner vom 12./2. 1907: „Wer auf Grund des Artikels 4 des Unionsvertrags eine im Ausland eingetragene Marke mit der Unionspriorität anmelden will, darf nur die in allen Teilen identische Marke beanspruchen (7).

2. Entscheidung des stellvertretenden Commissioner vom 25./7. 1907. Dieselbe betrifft die Frage der gewerblichen Verwertbarkeit von Erfindungen; die vorwiegend theoretischen Darlegungen müssen im Original nachgelesen werden (28).

3. Die Entscheidung des stellvertretenden Commissioner vom 1./8. 1907 behandelt die Frage: „Wie ist zu verfahren, wenn der in Deutschland wohnhaft