

zur Konkurrenz gehen, sein eigenes als letzte Verbesserung geltendes Verfahren darf er bis zum Ablauf der Patentdauer, also vielleicht binnen 10—12 Jahren, nicht anwenden! Hier liegt ein Stück des bekannten „Erfindereulens“, und hier tut Abhilfe vor allem not.

Diese Abhilfe könnte nach Ansicht des Verf. dadurch geschaffen werden, daß im Patentgesetze eine durch Privatvertrag nicht zu beseitigende Bestimmung getroffen wird, durch welche dem „wahren“ Erfinder ein Vorbenutzungsrecht zuerkannt wird. Ist der Erfinder A aus der Firma B ausgeschieden, so behält die Firma B zwar das Patent, A ist aber berechtigt, selbständig oder dort, wo er gerade angestellt ist, das Patent auszuüben. Selbstredend steht nichts im Wege, daß A beim Verlassen der Patentinhaberin B mit dieser ein Abkommen trifft, gegen eine bestimmte Entschädigung von seinem Vorbenutzungsrecht keinen Gebrauch zu machen.

Dieser Vorschlag bezweckt, für die Erfinder etwas Ähnliches zu erreichen, was seitens des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie zur Milderung der Konkurrenzklausel vorgeschlagen worden ist.

Mitunter kommt es vor, daß die Firma die von ihren Angestellten gemachte Erfindung weiterverkauft. In solchem Falle müßte den Angestellten die Entscheidung freigelassen werden, ob und eventuell unter welchen Bedingungen sie auf das ihnen zustehende Vorbenutzungsrecht verzichten wollen.

Zur Kenntnis der Humussubstanzen.

Von ED. DONATH.

(Eingeg. d. 2./6. 1909.)

Aus den Referaten im Chem. Zentralbl. 1909, I, 937, und in dieser Zeitschrift **22**, 739 (1909), wurde mir eine Arbeit aus der Zeitschrift für Moorkultur und Torfverwertung (1908, 285) bekannt, deren vollständige Kenntnis ich der Freundlichkeit des Herrn Autors verdanke¹⁾.

In der wertvolle und wichtige Momente der Humusfrage behandelnden Abhandlung finden sich auf Seite 308—309 die Ergebnisse der Untersuchung in zehn Punkten zusammengefaßt.

Von denen lautet der Punkt 3:

„Das Auflösen einer in Alkohol unlöslichen Humussubstanz, in wenn auch noch so verdünnten Alkalien, hat stets die Bildung von alkohollöslichen Substanzen zur Folge, deren Elementarzusammensetzung sich gegenüber jener der Ausgangssubstanzen durch einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auszeichnet. Die Menge der durch Alkohol extrahierbaren Substanzen ist, abgesehen von der Natur des behandelten Humuskörpers, abhängig sowohl von der Einwirkungsdauer und Konzentration des alkalischen Lösungsmittels, wie auch von dem Umstande,

ob die Substanz vor der Behandlung mit Alkohol getrocknet wurde oder nicht. Im letzteren Falle ist die Löslichkeit größer. Die elementare Zusammensetzung des in Alkohol unlöslichen Anteils erfährt keine wesentliche Veränderung.“

In Punkt 7 der genannten Arbeit wird weiter angeführt: „Das Lösen einer Humussubstanz in Alkalien, verbunden mit nachfolgender Ausfällung derselben führt nicht nur einen Teil der Substanz in alkohollösliche Form über, es verändert auch den alkohollöslichen Teil derart, daß ein großer Teil desselben in Pyridin löslich wird. Vorheriges Trocknen beeinträchtigt die Pyridinlöslichkeit.“

Durch vorliegende Notiz möchte ich nun darauf hinweisen, daß bereits in einer von mir in Gemeinschaft mit H. Ditz im Jahre 1903 veröffentlichten Abhandlung, betitelt: „Zur Untersuchung von Braun- und Steinkohle“²⁾, die Entstehung von alkohollöslichen Humussäuren durch Behandlung mit Kalilauge festgestellt wurde.

Nachdem wir dort die Darstellung von Humussubstanzen aus drei Kohlen — zwei Pechkohlen und einer lignitischen Braunkohle — beschrieben hatten, sagen wir weiter folgendes:

„In 90%ig. Alkohol sind die Substanzen teilweise löslich. Da die beiden Braunkohlen vor der Behandlung mit Kalilauge mit Alkohol und Äther extrahiert worden sind, so ist der in Alkohol lösliche Bestandteil der kalilöslichen Substanzen kein in den ursprünglichen Braunkohlen selbst vorhandenes Produkt, sondern ist zweifellos aus der Braunkohle durch die Behandlung mit Kalilauge abgespalten worden, ist demnach ein Spaltungsprodukt eines der Bestandteile der untersuchten Braunkohlen. Die auf die angegebene Weise erhaltenen alkalilöslichen Substanzen bestehen aus zwei voneinander verschiedenen Bestandteilen. Der eine, in Alkohol unlöslich, ist eine in der Braunkohle vorhandene Verbindung mit dem Charakter einer Säure, welche mit Kalilauge unter Bildung des entsprechenden Salzes in Lösung geht und mit Säuren wieder abgeschieden wird. Der zweite Bestandteil könnte in der Braunkohle in Form einer ester- oder lactonartigen Verbindung enthalten sein, welche durch Kalilauge gespalten wird. Die dabei in die alkalische Lösung gehende, nunmehr als Säure auftretende Verbindung wird bei Zusatz von Säuren wieder abgeschieden und ist jetzt in starkem Alkohol löslich.“

Daraus ergibt sich auch, daß die von uns aus Braunkohle dargestellten Humussubstanzen in dieser Richtung das gleiche Verhalten zeigten, wie die von Miklauz aus Torf dargestellten Humussubstanzen³⁾.

Schließlich will ich noch die Bemerkung anknüpfen, daß ich nach meinen Erfahrungen dem Punkte 10 der von Miklauz gezogenen Folgerung vollständig zustimmen kann.

²⁾ Ed. Donath u. H. Ditz, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **51**, 310 (1903).

¹⁾ Rudolf Miklauz, Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen. Zeitschr. für Moorkultur und Torfverwertung **1908**, 285—327.

³⁾ Über ein ähnliches Verhalten der Ligninsäuren vgl. Gerhard Lange, Zeitschr. f. physiol. Chemie, **14**, 15 u. 217 (1890).

Punkt 10 der genannten Arbeit lautet: „Die bisher auf Grund von Elementaranalysen versuchte Aufstellung von chemischen Formeln der sogen. Humussäuren ist wertlos, weil die Gewinnung von chemisch reinen Substanzen mit Hilfe alkalischer Lösungsmittel unmöglich ist.“

Es erscheint mir deshalb unverständlich, wie bis in die neueste Zeit „stickstofffreie Formeln“ für Humussubstanzen aus Braunkohle aufgestellt werden konnten⁴⁾.

Zur Trennung des Nickels vom Eisen mittels Ammoniak.

Von V. HASSREIDTER, Trooz.

(Eingeg. 25./5. 1909.)

Bei der Untersuchung der Frage, ob sich Zink vom Eisen durch einmalige Fällung mittels Ammoniak quantitativ und für die Erfordernisse der Technik in genügend scharfer Weise trennen ließe, hat sich das in dieser Zeitschrift 21, 66 (1908) bereits mitgeteilte Resultat ergeben, daß bei Anwendung von konz. Ammoniakflüssigkeit (0,9—0,92 spez. Gew.) sich die sogen. Adsorption (Rückhalt von Zink im Eisenhydroxyd) vollständig beseitigen läßt.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Verhalten vom Nickel zum Eisen in gleicher Weise zu studieren. Zu diesem Behufe wurde chemisch reines Nickel (von E. Merck, Darmstadt) in Sulfat übergeführt, der Lösung desselben steigende Mengen von Eisenoxysulfat zugefügt, und die möglichst konz. Lösung mittels Ammoniak von 0,92 spez. Gew. gefällt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wurde dann das Nickel durch Elektrolyse abgeschieden und bestimmt.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nickel wurde in 3 Portionen von je 0,25 g in Sulfat übergeführt, mit Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt und elektrolysiert. Es wurde gefunden:

- | | | |
|------------|-------------|-----------------|
| 1. Versuch | 0,2502 g Ni | } Mittel 0,2503 |
| 2. „ | 0,2498 g Ni | |
| 3. „ | 0,2508 g Ni | |

Das vorliegende Material erwies sich demnach als genügend rein, zumal Abwesenheit von Kupfer noch speziell durch qualitativen Versuch festgestellt worden war.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate niedergelegt, die sich bei der Trennung von wechselnden Mengen von Nickel und Eisen ergeben haben.

Versuch	Total- Volumen	Ammoniak (0,92)	Fe	Ni	Nickel wieder- gefunden
	ccm	ccm	g	g	g
1	250	200	1	0,25	0,2527
2	250	200	1	0,50	0,4996
3	250	200	1	0,75	0,7463
4	250	200	1	1,00	0,9950
5	250	200	0,25	1,00	0,9965
6	250	200	0,50	1,00	0,9959
7	250	200	0,75	1,00	0,9988

⁴⁾ Vgl. hierüber u. a. Braunkohle 8, 76 (1909), Fußnote 19.

Das Verhalten des Nickels zum Eisen ist demnach, in bezug auf die Trennung durch einmalige Fällung mittels Ammoniaks, ganz ähnlich dem des Zinks zum Eisen.

Obige Trennungsmethode wird also da am Platze sein, wo es sich um Zeitersparnis handelt; trotzdem ist die Genauigkeit noch eine ziemlich zufriedenstellende.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß obige Versuche vor Einführung des sogen. Großmannschen Nickelreagens — das einen großen Fortschritt in der analytischen Chemie bedeutet — gemacht worden sind, und es sei Herrn A. Fievet für die exakte Durchführung derselben an dieser Stelle bestens gedankt.

Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen.

Von S. FOKIN.

(Schluß von S. 1459.)

Versuche mit verschiedenen Ölen.

a) Baumöl.

Der Firnis wurde dargestellt durch vorsichtiges Erwärmen von Öl und fettsaurem Kobaltsalz auf 130°, um eine Polymerisation zu vermeiden. Bei Abwesenheit von Sikkativen tritt gewöhnlich eine Polymerisation erst beim Erwärmen auf 180°; bei Gegenwart der Sikkative scheint die Neigung zur Polymerisation zu steigen. Das Kleben der auf das Glas aufgetragenen Schicht ist schon nach 2¹/₂—2³/₄ Stunden zu Ende, wobei ein Mattwerden vorhergeht, das allerdings nicht gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche eintritt. Dieses Mattwerden ist unbedingt der Polymerisation zuzuschreiben und deutet auf einen gleichzeitigen Verlauf zweier Prozesse hin, nämlich auf Oxydation und Polymerisation. Diese Erscheinung hat Fahrion¹⁶⁾ seinerzeit beobachtet. Schon früher habe ich in einer Abhandlung über Polymerisationserscheinungen der trocknenden Öle darauf hingewiesen, daß polymerisiertes Öl (z. B. Leinöl) bezüglich des Trocknens sich wenig vom unveränderten Öl unterscheidet, und daß seine Trocknungsgeschwindigkeit sogar höher ist. Die Polymerisationserscheinung, die als Begleiter beim Trocknen des Baumöls so scharf auftritt, hat zur Folge, daß das Kleben schon bei einer Gewichtszunahme von 4,4%¹⁷⁾ aufhört.

Angewandt 0,41 g Firnis auf einer 100 qcm großen Platte (Co = 0,33%). Das Öl war frisch.

Nach 6¹/₂ Std. beträgt die Gewichtszunahme 1,4 %
 „ 8 „ „ „ „ 4,75%
 „ 9²/₃ „ „ „ „ 5,10%
 „ 10²/₃ „ „ „ „ 5,55%
 „ 22 „ „ „ „ 8,05%
 „ 24¹/₂ „ „ „ „ 8,60%

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1482 (1904).

¹⁷⁾ Polymerisiertes Baumöl ist ein fast fester Körper.