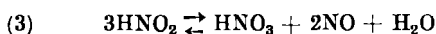


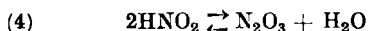
den gleichen Bedingungen in -22° kalte Natronlauge eingetragen, so hielt sich das flüssige Oxyd längere Zeit am Boden der Lösung. Dabei reagierte es langsam mit dem Wasser und färbte sich allmählich unter Aufnahme von Stickoxyd, welches beim Zerfall der an der Grenzfläche sicherlich im freien Zustande auftretenden salpetrigen Säure entstand, grün und schließlich bläulich. War dies eingetreten, so beschleunigte sich die Reaktion, und schließlich verschwand der Rest der flüssigen Stickstoffoxyde ganz plötzlich. Hier betrug die Temperatur am Ende des Versuches -13° . Damit darf wohl der Nachweis als erbracht gelten, daß N_2O_3 mit Alkalilauge in der Tat sehr viel rascher reagiert als NO_2 bzw. N_2O_4 . Kommt also ein Gasgemisch, in welchem das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ herrscht, mit Alkalilauge in Berührung, so muß N_2O_3 von dieser sofort aufgenommen und im Gase aus seinen Zerfallsprodukten sofort nachgebildet werden, kurz das Gasgemisch sich so verhalten, als bestände es nur aus N_2O_3 , wie es Le Blanc dargelegt hat.

Daß bei den eben beschriebenen Versuchen nicht etwa an einen plötzlichen Zerfall des flüssigen N_2O_3 in Berührung mit Wasser zu denken ist, lehrt schon ein Versuch von Marchlewski¹³⁾, durch welchen er zeigte, daß flüssiges N_2O_3 in viel Eiswasser sich ohne Verlust als salpetrige Säure löst, ein Ergebnis, welches wir nur bestätigen konnten. Fügt man dem Wasser Neutralsalze, wie Natriumnitrit oder Natriumsulfat hinzu, so löst sich auch in einem kleineren Lösungsvolumen das blaue N_2O_3 rasch auf und erteilt der Lösung eine schön blaue Farbe, die nur ganz allmählich verblaßt, aber selbst bei $+15^{\circ}$ mehr als eine Viertelstunde sich hielt. Die gleiche Blaufärbung beobachtet man bekanntlich, wenn man eine gekühlte Nitritlösung mit Schwefelsäure zersetzt.

Das vielfach für überaus unbeständig erklärte N_2O_3 ist also in wässriger Lösung nahe bei Zimmertemperatur über eine gewisse Zeit haltbar und besteht hier offenbar im Gleichgewicht mit freier salpetriger Säure. Da es flüchtig ist, wobei im Dampf sich jedenfalls das Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ einstellen wird, kommt für den Zerfall der salpetrigen Säure in von Gasen durchströmter wässriger Lösung neben dem für diesen Säurezerfall bisher ausschließlich betrachteten Vorgange:



auch das Gleichgewicht:



in Betracht. Ob es neben dem ersteren Vorgange eine merkliche Rolle bei der Zersetzung der salpetrigen Säure spielt, die bei der Einwirkung von NO_2 auf Wasser entsteht, konnte aus Untersuchungen über die Geschwindigkeit des ersteren Vorganges geschlossen werden. Diese sind von A. Jacob durchgeführt worden und haben ergeben, daß in verdünnter HNO_2 -Lösung bei niedriger Temperatur Vorgang (3) (ein Vorgang dritter Ordnung) sehr langsam verläuft, so daß dann ein durch die Lösung geleiteter Gasstrom durch Fortführung des N_2O_3 wesentlich den Zerfall der salpetrigen Säure nach Vorgang (4) veranlaßt. Über diese Versuche und

die Folgerungen, welche für die beim Einleiten nitroser Gase in Wasser sich abspielenden Reaktionen sich daraus ergeben, wird später berichtet werden.

4. Schluß.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenstellen:

1. Die Oxydation des Stickoxyds durch freien Sauerstoff zum Dioxyd verläuft zwischen 0 und 100° bei niedrigerer Temperatur schneller als bei höherer: die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges hat einen nicht sehr großen negativen Temperaturkoeffizienten.

2. Eine Erklärung dieses auch schon von M. Bodenstein festgestellten Befundes wird versucht, in Anlehnung an die von F. Raschig ausgesprochene Vermutung, daß das Stickoxyd mit Sauerstoff zunächst zu (einem oder mehreren) unbeständigen Primäroxiden zusammentritt.

3. Die Annahme von Le Blanc, daß in einem Gase, in welchem nur ein Teil des Stickoxyds zu Dioxyd oxydiert ist, das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ besteht, und daß Alkalilauge aus diesem vornehmlich N_2O_3 auflöst, so daß es sich gegen diese verhält, als bestände es aus N_2O_3 , wird bestätigt durch den Nachweis, daß N_2O_3 weit schneller von Alkalilauge gelöst wird als NO_2 (bzw. N_2O_4).

4. NO - NO_2 -Gemische werden daher von Alkalilauge viel gründlicher zurückgehalten als reines NO_2 .
[A. 179.]

Die temporäre Härte des Wassers.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg. [Direktor: Professor Dr. Dunbar; Abteilungsleiter: Professor Dr. Kister].)

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 30.7. 1910.).

Die temporäre Härte des Wassers wird gewöhnlich durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bestimmt. Die für 100 ccm Wasser verbrauchten Kubikzentimeter Säure, mit 2,8 multipliziert, geben direkt die Härte in deutschen Härtegraden an, vorausgesetzt, daß nicht durch die Anwesenheit von Eisenbicarbonat oder Alkalicarbonat eine Korrektur erforderlich wird. Auf die Fehler, die durch Eisenbicarbonat entstehen können, habe ich in einer früheren Veröffentlichung schon einmal hingewiesen¹⁾. Aus der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure findet man Calcium und Magnesiumbicarbonat zusammen, für die Bestimmung der einzelnen Komponenten der temporären Härte ist aber keine einwandfreie Methode vorhanden.

Der Anlaß zu meinen Untersuchungen war, die Beteiligung der Magnesia an der temporären Härte in natürlichen Wässern festzustellen. Da die Löslichkeitsverhältnisse von Calcium- und Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser, sowie auch die Umsetzungen der Calcium- und Magnesiumverbindungen unter sich für meine Versuche in Betracht kamen, so stellte ich zunächst nach dieser Richtung hin Versuche an. Für die Löslich-

¹³⁾ Z. anorg. Chem. 5, 88.

¹⁾ Diese Z. 21, 640 (1908).

keitsbestimmungen der Carbonate des Calciums und Magnesiums verwandte ich ganz reine Salze aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Meine Resultate deckten sich im allgemeinen mit den Angaben in der Literatur. Die Befunde über die Löslichkeit des Calciumcarbonats fielen sehr gleichmäßig aus; Lösungen von kleinen und größeren Mengen Bicarbonats hielten nach dem Auskochen so viel Carbonat in Lösung, daß der Gehalt, auf CaO berechnet, annähernd 20 mg im Liter betrug, also ca. 2 deutsche Härtegrade ausmachte. Magnesiumbicarbonatlösungen zersetzten sich beim Kochen weit langsamer. In der ersten halben Stunde wurde sehr wenig ausgeschieden, dann nahmen die Ausscheidungen bedeutend zu.

Die eben beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse gestalten sich aber wesentlich anders, wenn Lösungsgemische gekocht werden. Schon beim Kochen eines Lösungsgemisches von Calcium- und Magnesiumbicarbonat gelangt der Kalk fast quantitativ zur Ausscheidung, andererseits wird auch die Ausscheidung von Magnesia beschleunigt. Aus diesem Grunde wird man wohl bei den meisten Wässern, zumal wenn sie reichliche Mengen von Salzen enthalten, den im allgemeinen angenommenen Löslichkeitswert des Calciumcarbonates in kohlensäurefreiem Wasser wesentlich kleiner annehmen müssen. Nach dieser Richtung hin liegen eingehende

Untersuchungen vor von Max Meyer und G. Kleiner²⁾.

Als störender Einfluß mußte für meine Untersuchungen die Umsetzung der Härtebildner der permanenten Kalkhärte mit Magnesiumcarbonat in Betracht kommen. Um mir über diese Verhältnisse Klarheit zu verschaffen, stellte ich Versuche mit einer Reihe von Lösungen an. Zunächst verwandte ich eine solche, welche Magnesiumbicarbonat und Calciumsulfat enthielt, in der der Gehalt an Calciumsulfat sehr groß, und die äquivalente Menge im Vergleich zum Magnesiumbicarbonat wesentlich überschritten war. Beim Einkochen dieser Lösung zeigte sich, daß sich das Calciumsulfat mit dem Magnesiumcarbonat fast vollständig umgesetzt hatte; das gebildete Calciumcarbonat war ausgeschieden, und das Magnesiumcarbonat war in Sulfat umgewandelt. Ausscheidungen von Magnesiumcarbonat hatten nur in sehr geringer Menge stattgefunden. Es wurden nun die Mengenverhältnisse von Calciumsulfat und Magnesiumbicarbonat gewechselt und auch noch sonstige Zusätze von Salzen gemacht. Die Befunde befinden sich auf Tabelle I verzeichnet. Diese zeigen, daß sich Umsetzungen teils vollständig, teils weniger vollständig vollzogen haben; bei Nr. III scheinen Gleichgewichtszustände vorhanden zu sein, da der Kalk zum größten Teil in Lösung geblieben war.

Tabelle I.

	Salzlösungen in destilliertem Wasser	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4		Unlöslich ausgeschieden		In Lösung geblieben	
		vor dem Kochen	nach dem Kochen	CaO	MgO	CaO	MgO
I.	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 29,0 \text{ MgO} = 40,6 \text{ CaO}$ $\text{CaSO}_4 = 123,28 \text{ CaO}$	14,0	4,0	36,0	Spuren	87,5	30,6
II.	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 29,0 \text{ MgO} = 40,6 \text{ CaO}$ $\text{CaSO}_4 = 42,0 \text{ CaO}$						
III.	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 14,5 \text{ MgO} = 20,3 \text{ CaO}$ $\text{CaSO}_4 = 42,0 \text{ CaO}$	7,5	6,0	6,0	0,72	37,5	15,3
IV.	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 29,0 \text{ MgO} = 40,6 \text{ CaO}$ $\text{CaSO}_4 = 123,28 \text{ CaO}$ $\text{NaHCO}_3 = 31,36 \text{ CaO}$						
V.	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 29,0 \text{ MgO} = 40,6 \text{ CaO}$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 28,0 \text{ CaO}$ $\text{CaSO}_4 = 31,0 \text{ CaO}$ $\text{MgCl}_2 = 9,0 \text{ MgO}$	23,5	8,0	44,0	2,16	15,0	36,9

Die Zahlen bedeuten mg resp. ccm und sind auf 1 l Wasser berechnet.

Um nun den Grad der Umsetzung bei reinen Lösungen vor dem Kochen, z. B. bei Lösungen von Calciumsulfat mit Magnesiumbicarbonat resp. mit Natriumbicarbonat festzustellen, stellte ich noch einen Versuch an, den ich nicht unerwähnt lassen möchte, wenn er auch nicht den von mir gewünschten Erfolg gehabt hat. Ich legte hierfür die Methode der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure nach Pettenkofer zugrunde. Nach Pettenkofer soll die dem Wasser zugesetzte Barytlauge auf die Bicarbonatverbindungen des Calciums und Magnesiums in der Weise einwirken, daß die halbgebundene Koh-

lensäure als Bariumcarbonat ausgeschieden wird. Das Monocalciumcarbonat soll sich dann als unlöslich ausscheiden und das Monomagnesiumcarbonat durch weitere Einwirkung der Barytlauge in Magnesiumoxydhydrat übergeführt werden. Ich ging nun von dem Gesichtspunkte aus, daß beim Vermischen von Calciumsulfat und Magnesiumbicarbonat resp. Natriumbicarbonatlösungen sich vier Salze bilden mußten. Durch Zusatz von Barytlauge zu diesen Gemischen mußte sich das gebildete Calciumcarbonat als unlöslich niederschlagen und

²⁾ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, 321.

das restierende Calciumsulfat mit der Barytlauge in Bariumsulfat und Calciumhydroxyd umsetzen. Wenn der Vorgang in dieser Weise stattfinden würde, hätte sich durch Abzug des in dem ausgesedimentierten Wasser gefundenen Kalkes von dem Gesamtgehalt an Kalk der Grad der Umsetzung konstatieren lassen müssen. Zwecks Feststellung dieser Vorgänge stellte ich aus ganz reinem Calciumcarbonat Lösungen von verschiedener Stärke her, versetzte diese mit überschüssiger Barytlauge und untersuchte das ausgesedimentierte Wasser auf das Vorhandensein von Kalk. Die Kalkbefunde, die ich auf diese Weise erhielt, zeigten absolut keine Übereinstimmung, was darauf hindeutet, daß, wenn wirklich Calciumcarbonat in Lösung war, sich außerdem noch eine Umsetzung von Barytlauge mit Calciumcarbonat abgespielt haben müßte. Auf die Pettenkofer'sche Bestimmung kann diese Umsetzung keinen nachteiligen Einfluß haben, da für den Verlust an Barytlauge molekulare Mengen von Calciumhydroxyd an deren Stelle treten. Zur Aufklärung dieser Vorgänge wurden in den ausgesedimentierten Lösungen neben den Kalkbestimmungen noch Titrations mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure vorgenommen, sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Methylorange als Indicator. Falls also Carbonatverbindungen vorhanden waren, so mußte bei den Titrations mit Phenolphthalein weniger Schwefelsäure verbraucht werden. Die Befunde fielen aber so übereinstimmend aus, daß aus ihnen nicht auf Carbonatverbindungen geschlossen werden konnte. In Tabelle II sind die Befunde zusammengestellt.

Tabelle II.

Umsetzung von Calciumbicarbonat-
lösung durch Barytwasser.
300 ccm Lösung + 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge.

Nr. der Wasserprobe	Stärke der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung mg CaO in 1 Liter	Angewendete Menge obiger ausgesedimentierter Mischung	Gefundene Menge CaO mg	Gefundene Menge CaO in 1 Liter Wasser mg	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 für 50 ccm der ausgesedimentierten Mischung	Indicator: Phenolphthalein	Indicator: Methylorange
I	20,0	200 ccm = 150 ccm Wasser	2,0	13,3	9,5	9,5	
II	40,0	desgl.	3,5	23,3	8,8	8,8	
III	60,0	desgl.	5,2	34,6	7,8	7,9	
IV	80,0	desgl.	9,0	60,0	6,8	6,9	
V	100,0	desgl.	7,5	50,0	6,4	6,3	
VI	120,0	desgl.	5,0	33,3	5,6	5,7	
VIa*)	120,0	desgl.	9,0	60,0	11,3	11,4	

*) Wasserprobe enthielt in 400 ccm 150 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge.

Daraus ist ersichtlich, daß bei steigendem Zusatz von Calciumcarbonat die Kalkbefunde größer ausfallen. Die Umsetzungen hängen also von den jeweiligen Mengenverhältnissen von Barytlauge und Calciumcarbonat ab. Bei der Besittimmung VI war der Kalkbefund schon wieder sehr zurückgegangen.

Als ich dann noch einmal eine gleich starke Calciumcarbonatlösung wie bei Versuch VI mit einer größeren Menge Barytlauge bei gleicher Flüssigkeitsmenge versetzte, wurden bei Versuch VIa statt 5 wieder 9 mg CaO gefunden, genau dieselbe Menge wie bei Versuch IV. Bei beiden Versuchen war das Verhältnis von Calciumcarbonat und Barytlauge dasselbe. Ich konnte also auf diese Weise den Grad der Umsetzung in Lösungsgemischen von Salzen nicht feststellen. Die Versuche haben aber gezeigt, daß von einer Löslichkeit des Calciumcarbonates in Barytlauge kaum die Rede sein kann, daß aber Umsetzungen von Calciumcarbonat mit Barytlauge von statten gehen. Nach Versuchen von Le Blanc und Novotny³⁾ beträgt die Löslichkeit des Calciumcarbonates in einem Liter $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge, durch Gewichtsanalyse ermittelt, 4,2 mg, aus der Leitfähigkeit berechnet, 2,7 mg. Auch Guth⁴⁾ vertritt die Ansicht, daß die Löslichkeit der Carbonate in Barytwasser nur eine geringe sein und praktisch wohl kaum in Frage kommen kann.

Die obigen Versuche wurden nun auch auf natürliche Wasser ausgedehnt. Bei den Versuchen mit Lösungen wurden diese nach dem Einkochen wieder auf das ursprüngliche Volumen mit ausgekochtem dest. Wasser aufgefüllt. Dies geschah auch bei den natürlichen Wässern; es wurden die Versuche nur dahin ausgedehnt, daß die Wasserproben auch stärker eingekocht wurden, und zwar von 500 auf 250 und von 1000 auf 250 ccm, ohne mit Wasser aufgefüllt zu werden. In den Filtraten wurde die Alkalität, sowie der Gehalt an Magnesia und Kalk bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind auf Tabelle III wiedergegeben. Man ersieht aus dieser, daß beim Hamburger Grundwasser, welches nur Spuren Schwefelsäure enthält, bei den stark eingekochten Proben nur sehr geringe Mengen von Magnesia in Lösung geblieben waren. Da trotzdem noch ca. 6—7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei der Alkalitätsbestimmung verbraucht wurden, so weist dies auf das Vorhandensein von Alkalicarbonaten hin.

Beim Hamburger Leitungswasser waren bei der stärksten Einkochung die Befunde an Magnesia auch sehr gering. Wenn man hieraus den Schluß zieht, daß die im Leitungswasser vorhandene Magnesia zum größten Teil aus Magnesiumbicarbonat bestand, so muß es andererseits auffallen, daß, da das Wasser eine größere Menge permanenter Kalkhärte hatte, nicht eine größere Menge Magnesiumcarbonat in Magnesiumsulfat umgewandelt worden war. Die nach dem halbstündigen Kochen und Wiederauffüllen des Leitungswassers in Lösung gebliebenen Mengen von Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat konnten durch Massenwirkung vollständig umgesetzt werden. Wurde das ausgekochte und filtrierte Wasser mit einer reichlichen Menge Magnesiumbicarbonat versetzt und gekocht, so konnte Calciumsulfat vollständig in Carbonat, und umgekehrt konnte durch einen größeren Zusatz von Calciumsulfat das Magnesiumcarbonat in Sulfat umgewandelt werden.

Für die geringe Umsetzung des Magnesiumbi-

³⁾ Z. anorg. Chem. 51, 181 (1906).

⁴⁾ Ges. Ing. 1908, 737.

Tabelle III.

Herkunft der Wasser- proben	Die Wasserproben ent- hielten:	Vor dem Kochen	250 ccm gekocht und aufgefüllt mit destil- liertem Wasser auf 250 ccm, dann filtriert			Eingekocht und fil- triert. 500:250 cm			Eingekocht und fil- triert. 1000:250 ccm		
		Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4	CaO	MgO	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4	CaO	MgO	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4	CaO	MgO	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4
Ham- burger Leitungs- wasser	CaO = 70,0 MgO = 18,72 SO ₃ = 32,2 = 22,54 CaO	25,0	30,0	13,2	9,0	28,3	4,8	3,0	22,5	6,9	2,25
do.	CaO = 66,0 MgO = 19,44 SO ₃ = 32,93 = 23,05 CaO										
Ham- burger Grund- wasser	CaO = 80,0 MgO = 12,96 SO ₃ = Spuren	39,0	10,0	12,96	16,0	5,0	5,4	9,0	0	1,35	6,4
do.	CaO = 80,0 MgO = 15,84 SO ₃ = Spuren										

Die Zahlen bedeuten mg resp. ccm und sind auf 1 l Wasser berechnet.

carbonates mit dem Calciumsulfat im Leitungs-
wasser konnte ich anfänglich keine Erklärung fin-
den, ich glaube aber auf Grund späterer Versuche
annehmen zu müssen, daß bei der Ausscheidung der
Carbonate und bei den Umsetzungen der Sulfate
mit den Carbonaten die im Wasser vorhandenen
organischen Verbindungen einen Einfluß ausüben.
Um die Einwirkung der organischen Substanzen
festzustellen, stellte ich synthetische Wasser her,
die in einem Liter folgende Salze in Milligrammen
gelöst enthielten:

CaO als CaSO₄ 20,0.
MgO als Mg(HCO₃)₂ 22,0.
MgO als MgCl₂ 5,0.
CaO als Ca(HCO₃)₂ 22,5.

Für das eine Wasser war dest. Wasser und für
das andere Torfwasser verwandt. Letzteres hatte
ich in der Weise gewonnen, daß ich eine Hand voll
Torf mit 2 l dest. Wasser über Nacht stehen ließ
und das hieraus erhaltene Filtrat für die zweite
Wasserprobe verwandte. Je 200 ccm der Wässer
wurden ca. eine halbe Stunde unter Auffüllen mit
dest. Wasser gekocht, dann filtriert und im Filtrat
CaO und MgO bestimmt. Die Befunde waren fol-
gendermaßen:

I. Bei Verwendung von dest. Wasser:

mg im Liter.
CaO : 15,0
MgO : 28,8.

II. Bei Verwendung von Torfwasser:

mg im Liter.
CaO : 42,5
MgO : 20,7.

Die Alkalität der Wässer, d. h. der Verbrauch
an $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure betrug bei den ungekoch-
ten und gekochten Wässern:

ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure pro 1 Liter.

Wasser I und II ungekocht. 19,0
Wasser I gekocht und filtriert 9,5
Wasser II gekocht und filtriert 18,0

Die Befunde zeigen, daß bei beiden Wässern
die Magnesia in Lösung geblieben war, bei Wasser I
war der Kalk bis auf 15 mg ausgefallen, also nicht
nur das Calciumcarbonat, sondern es hat auch noch
eine Ausscheidung durch Umsetzung von Calcium-
sulfat mit Magnesiumcarbonat stattgefunden. Bei
Wasser II war der Kalk ganz in Lösung geblieben,
auch hatte bei diesem die Alkalität nur um ein ge-
ringes abgenommen. Die organische Substanz des
Moorwassers mußte also gleichsam als Schutzkol-
loid gewirkt haben. Das Moorwasser enthielt im
Liter 12,5 mg organische Substanz und keine an
organischen Bestandteile, so daß also, da 200 ccm
ausgekocht wurden, die dabei in Aktion tretende
organische Substanz nur 2,5 mg betrug. Daß durch
Zusatz von organischen Substanzen die Ausfällung
der Härtebildner im Wasser verhindert wird, ist
nicht neu. Basch⁵⁾ weist darauf hin, daß die
Bekämpfung des Kesselsteins mit Hausmitteln, z. B.
Kartoffeln, Holzspänen und Pflanzenextrakten ver-
sucht wurde. Teilweise sei bei verhältnismäßig
nicht harten Wässern der Zweck erreicht worden,
teilweise schaden diese Zusätze dadurch, daß
durch Überhitzung der Bleche und Verstopfen der
Wasserstände weit größerer Schaden hervorgeru-
fen wurde, als durch Kesselstein. Ob nun das
Torfwasser, in Anbetracht, daß schon minimale
Mengen eine Ausfällung der Härtebildner verhin-
dern, für den Dampfkesselbetrieb in Betracht kom-
men kann, will ich dahin gestellt sein lassen; wahr-
scheinlich werden die Verhältnisse bei einem
Drucke von 10 und mehr Atmosphären sich un-
günstiger gestalten, als im Erlenmeyerkolben.

Meine Versuche haben mich also nicht dahin
geführt, eine genaue Methode festzulegen, die über
die Beteiligung der Magnesia an der temporären
Härte in künstlichen Lösungen und natürlichen
Wässern Aufschluß gibt. Störend erwiesen sich
dabei die bei Salzlösungen auftretenden Umsetzun-
gen, die schließlich bis zu Gleichgewichtszuständen

⁵⁾ Diese Z. 22, 1933 (1909).

führen. Die Umsetzungen scheinen beeinflusst zu sein durch die in den natürlichen Wässern enthaltenen organischen Substanzen, indem diese einen retardierenden Einfluß auf die Umsetzungen ausüben. [A. 181.]

Das neue holländische Patentgesetz und die Rechte der Angestellten an ihren Erfindungen.

(Eingeg. 5./10. 1910.)

Seit dem Jahre 1869 besaß Holland kein Patentgesetz mehr; mit Rücksicht auf die anderen Staaten, sowie auf die internationale Union aber hat man sich entschlossen, ein neues Patentgesetz zu schaffen. Ein Entwurf zu diesem Patentgesetz wurde schon 1905 der II. Kammer der Generalstaaten vorgelegt. Er hat im Laufe der Jahre verschiedene Umänderungen erfahren, und erst am 24./6. d. J. ist er in endgültiger Fassung von der II. Kammer angenommen worden. Der Tag des Inkrafttretens steht noch nicht fest, voraussichtlich wird dies vor 1912 nicht stattfinden.

Über den Entwurf des holländischen Patentgesetzes hat vor nahezu zwei Jahren der Direktor des Amtes für gewerbliches Eigentum im Haag, Dr. Snyder van Wissenkerke, einen ausführlichen Vortrag im Deutschen Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums gehalten, der sich auch in kurzem Referate in dieser Z. findet¹⁾. Über die neueste Fassung des holländischen Patentgesetzes hat in den „Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte“²⁾ Patentanwalt A. Elberts Doyer berichtet; seine Angaben sind den nachstehenden Ausführungen zugrunde gelegt.

Nach §§ 1 und 3 werden Patente erteilt für neue Erzeugnisse (Produkte) und Verfahren, die industriell verwertbar sind, sowie auf neue Verbesserungen derselben. Nach § 4 dagegen können „auf chemischem oder anderem Wege hergestellte Stoffe“ nicht geschützt werden, wohl aber Verfahren zur Herstellung eines Stoffes, wobei sich der Schutz auch auf den betreffenden Stoff erstreckt. Die Angabe „auf chemischem oder anderem Wege hergestelt“ scheint mir verschiedenen Mißdeutungen ausgesetzt zu sein, insofern als bei strenger Auslegung jener Bestimmung z. B. auch alle Legierungen vom Patentschutz ausgeschlossen sind.

Der erste Anmelder gilt als Erfinder; für die Rechte der Angestellten auf die von ihnen gemachten Erfindungen sind besondere Bestimmungen vorgesehen, auf die ich weiter unten eingehen werde.

Die Auslegungszeit, während welcher also Einsprüche gegen die Erteilung eines Patentes erhoben werden können, ist auf 6 Monate bemessen; gegen die Entscheidung der Abteilung kann innerhalb 3 Monate Beschwerde erhoben werden.

¹⁾ Diese Z. 23, 1208 (1910).

²⁾ Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte 10, 98—101 (1910).

Das neue holländische Patentgesetz sieht einen Ausübungszwang vor: Die Ausübung ist nach Ablauf von fünf Jahren, vom Tage der Patenterteilung, erforderlich. Es sieht aber auch einen Lizenzzwang vor, indem der Patentinhaber, falls er seine Erfindung nicht im angemessenen Umfange ausübt, nach Ablauf von drei Jahren, vom Tage der Patenterteilung ab, gezwungen werden kann, dritten eine Lizenz für die Ausübung der Erfindung zu erteilen.

Nach diesen kurzen allgemeinen Mitteilungen über das neue holländische Patentgesetz — wegen weiterer Einzelheiten sei auf die angegebene Literatur verwiesen — sei näher eingegangen auf die Bestimmungen, die es enthält über die Rechte der Angestellten an den von ihnen gemachten Erfindungen.

Bekanntlich ist diese Frage auch in Deutschland eingehend erörtert worden, es stehen sich im wesentlichen zwei scharf entgegengesetzte Ansichten gegenüber. Nach der wiederholt übereinstimmenden Rechtsprechung der deutschen Gerichte gehören die Erfindungen, die ein Angestellter im Dienste und im Auftrage des Arbeitgebers macht, dem letzteren. Um den Angestellten entgegenzukommen, hat man³⁾ vorgeschlagen, den Anspruch auf Namensnennung, wie auch auf angemessene Entschädigung der Angestellten, gesetzlich festzulegen. Der demnächst zu erwartende Entwurf einer Novelle des deutschen Patentgesetzes wird in dieser Hinsicht wohl bald wieder Anlaß zu heftigem Meinungswechsel geben. Es ist deshalb vielleicht nicht uninteressant, einen kurzen Rückblick auf die neueren Patentgesetze zu werfen, im besonderen, soweit sie Bestimmungen über die Rechte der Angestellten an ihren Erfindungen enthalten.

Das österreichische Patentgesetz vom 11./1. 1897 wird bekanntlich immer als Vorbild für derartige gesetzliche Bestimmungen angeführt. Nach § 5, Absatz 3, dieses Patentgesetzes gelten Arbeiter, Angestellte, Staatsbedienstete als die Urheber der von ihnen im Dienste gemachten Erfindungen, wenn nicht durch Vertrag oder Dienstvorschriften etwas anderes bestimmt ist. Dadurch wird die Vertragsfreiheit hinsichtlich der Erfindungen der Angestellten grundsätzlich festgelegt. Um aber einer Ausnutzung der Angestellten im gewerblichen Betriebe vorzubeugen, bestimmt der Absatz 4 desselben Paragraphen, daß Vertrags- oder Dienstbestimmungen, durch welche einem in einem Gewerbsunternehmen Angestellten oder Bediensteten der angemessene Nutzen aus den von ihm im Dienste gemachten Erfindungen entzogen werden soll, keine rechtliche Wirkung haben. Es können also jederzeit die Angestellten alle Rechte aus ihren Erfindungen an das gewerbliche Unternehmen, in dem sie angestellt sind, abtreten. Nur solche Verträge, welche von vornherein den Angestellten seines Rechtes oder einer Entschädigung dafür berauben wollen, sind rechtlich unwirksam.

Das Patentgesetz von Finnland

³⁾ Vgl. Verhandlungen des Stettiner Kongresses des Deutschen Vereins für gewerbliches Eigentum. Diese Z. 22, 1095 (1909).