

O. Ecuador.

Patentgesetz vom 15.10. 1880. Veröffentlicht im Registro oficial vom 16./3. 1911 mit dem Bemerkung, daß eine neue Veröffentlichung erfolgen müsse, weil alle früheren Ausgaben des Gesetzes vergriffen seien. (S. 224—226.)

P. Dominikanische Republik.

Patentgesetz vom 26./4. 1911. (S. 222—224.)

Q. Japan.

1. Kaiserl. Verordnung Nr. 321 betr. die Aufhebung des Patentamtes der Generalresidentur in Söul. (S. 123f.)

2. Kaiserl. Verordnung Nr. 335 und 336 betr. das Inkrafttreten der Patent- usw. Gesetze in Korea. (S. 123f.)

3. Kaiserl. Verordnung Nr. 367 vom 25./5. 1911 betr. die Abänderung der Kaiserl. Verordnung Nr. 201 vom 13./8. 1908. (S. 321.)

R. Internationaler Rechtsschutz.

Beschlüsse der Washingtoner Konferenz zur Revision der Pariser Übereinkunft.

Da nunmehr auch Österreich sich der internationalen Union angeschlossen hat, so umfaßt diese zurzeit die folgenden Staaten: Deutschland, Österreich-Ungarn, Belgien, Brasilien, Cuba, Dänemark, Dominikanische Republik, Spanien, Vereinigte Staaten, Frankreich, Großbritannien, Italien, Japan, Mexiko, Norwegen, Niederlande, Portugal, Serbien (das in Washington nicht vertreten war), Schweden, Schweiz, Tunis.

Von besonderem Interesse sind die folgenden Abänderungen: Im Artikel 2 sind unter den Gegenständen, bezüglich deren die Angehörigen der Unionsstaaten Vorteile genießen sollen, neu angeführt die Gebrauchsmuster (les modèles d'utilité), die Herkunftsbezeichnungen (les indications de provenance, z. B. Kognak) und die Unterdrückung des unlauteren Wettbewerbs (répression de la concurrence déloyale), ferner soll den Angehörigen der Vertragsstaaten die Verpflichtung, in dem Unionsstaat, dessen Schutz sie in Anspruch nehmen, einen Wohnsitz oder eine Niederlassung zu haben, nicht auferlegt werden.

Bei dem Artikel 4 sind gleichfalls die Gebrauchsmuster neu aufgenommen; ihre Prioritätsfrist soll, wie bei Patenten, 12 Monate betragen. Der viel umstrittene Ausdruck „vorbehaltlich der Rechte Dritter“ ist unverändert geblieben, und zwar ohne näheren Kommentar. Ein ganz neuer Absatz des Artikels 4 handelt von den Vorschriften, die bei Geltendmachung des Prioritätsrechtes zu beachten sind. Bemerkenswert ist der Schluß des Absatzes: „Andere Förmlichkeiten dürfen für die Prioritätserklärung zur Zeit der Anmeldung nicht gefordert werden. Jeder Unionsstaat soll selbständig die Rechtsfolgen bestimmen, die die Nichtbefolgung der im Artikel 4 festgesetzten Förmlichkeiten nach sich ziehen soll; diese Folgen dürfen jedoch über den Verlust des Prioritätsrechts nicht hinausgehen.“ Nach Abs. 5 ist im späteren Verlauf des Erteilungsverfahrens die Forderung weiterer Nachweise zu-

lässig. Im Artikel 4b besagt ein neuer Abs. 2, daß die während der Prioritätsfrist angemeldeten Patente insbesondere auch hinsichtlich der Nichtigkeit und des Verfalles, sowie der normalen Dauer unabhängig sein sollen von den im Ursprungslande genommenen Patenten.

Artikel 5 Ab. 2 ist hinsichtlich des Ausführungszwanges mit der Einschränkung versehen, daß das Patent wegen Nichtausübung in einem Unionsstaat erst nach drei Jahren vom Zeitpunkt der Anmeldung in diesem Lande verfallen darf und auch nur dann, wenn der Patentinhaber seine Untätigkeit nicht genügend zu begründen vermag.

Im Art. 6 werden neuerdings in sehr ausführlicher Weise die Voraussetzungen genannt, unter denen die Eintragung von Fabrik- und Handelsmarken verweigert oder nachträglich unwirksam gemacht werden kann.

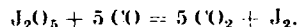
Ein neuer Artikel 7b behandelt den Schutz der Kollektivmarken, deren Eintragung zwar nicht an das Vorhandensein einer gewerblichen oder anderen Niederlassung, jedoch an die besonderen Bedingungen der einzelnen Unionsstaaten gebunden ist. (S. 293—296*.) [A. 76.]

Die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. 24. 8. 1912.)

Die Methode der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption mit Kupferchlorür ist zwar nicht sonderlich scharf, liefert aber bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln im allgemeinen befriedigende Resultate. Sie versagt jedoch, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen des Gases handelt. Die für diesen Zweck brauchbaren Methoden beruhen fast alle auf der Oxydierbarkeit des Kohlenoxyds durch Jodpentoxyd bei erhöhter Temperatur¹⁾. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Man bestimmt titrimetrisch entweder das entstandene Kohlendioxyd oder das Jod. Vorher müssen Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Äthylen und Acetylen entfernt werden. Die Methode ist genau aber umständlich und erfordert eine ziemlich komplizierte Apparatur.

Die zuerst von Rud. Böttger²⁾ gemachte Beobachtung, daß Kohlenoxyd einen mit Palladiumlösung getränkten Papierstreifen schwärzt unter Abscheidung von metallischem Palladium, benutzte Clemen Winkler³⁾ zu einem außerordentlich scharfen Nachweis von Kohlenoxyd in Gasgemischen. Er leitet das zu prüfende Gas durch eine Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung,

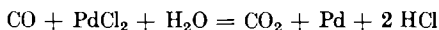
¹⁾ Siehe J. Livingston, R. Morgan und John E. McWhorter (Z. anal. Chem. **46**, 773 (1907)), wo sich auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet, sowie R. Nowicki (Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen **54**, 6 und „Glückauf“ **41**, 333 (1905)).

²⁾ J. B. des physik. Vereins in Frankfurt a. M. 1867—1868, 48; J. f. prakt. Chem. **76**, 233.

³⁾ Z. anal. Chem. **28**, 275 (1889).

verdünnt alsdann mit Wasser, wobei eine Abscheidung von Kupferchlorür erfolgt, und setzt einige Tropfen Palladiumchlorürlösung hinzu. Auch wenn nur ganz minimale Mengen von Kupferchlorürkohlenoxyd gebildet wurden, entsteht sofort eine schwarze Wolke von fein verteiltem Palladium in der Lösung. Diese Methode kann in gewissem Sinne als eine colorimetrische bezeichnet werden. W i n k l e r konnte sie auch zu einer quantitativen gestalten durch Bestimmung des bei der Oxydation des Kohlenoxyds entstandenen Kohlendioxyds. Er behandelte das zu untersuchende Gas zuerst in einer mit dem Gemisch von Kupferchlorür- und Palladiumlösung beschickten H e m p e l s c h e n Pipette und absorbierte dann das gebildete Kohlendioxyd in einer Kalippipette. Trotzdem er sehr befriedigende Resultate erhielt, glaubte er, die Methode nicht empfehlen zu sollen, vor allem, weil sie keine Vorzüge vor der bequemeren und billigeren Absorption mit Kupferchlorür besitzt. Versuche, das Kohlendioxyd durch Wägen des ausgeschiedenen Palladiums zu bestimmen, lieferten stets zu hohe Werte, weil das Metall auch nach der Behandlung mit starker Salzsäure und Ammoniak stets kupferhaltig war.

Nun wird Palladiumchlorür aber auch durch freies Kohlenoxyd zu metallischem Palladium reduziert, wenn auch nicht so rasch wie durch Kupferchlorürkohlenoxyd. Die Reaktion, die nach der Gleichung



verläuft, ist aber nicht ganz vollständig, da die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Sauerstoff lösend auf das fein verteilte Metall wirkt. Die störende Wirkung läßt sich aber in sehr einfacher Weise beseitigen durch Zusatz von Natriumacetat zur Palladiumlösung. Es bildet sich Natriumchlorid und freie Essigsäure, die nicht auf das Metall einwirkt. So kann die gravimetrische Bestimmung des Kohlenoxyds mit großer Genauigkeit erfolgen.

Man verwendet das Palladiumchlorür in Form einer neutralen Lösung von Natriumpalladiumchlorür, deren Gehalt nur annähernd bekannt zu sein braucht. Doch ist es bequem, eine gasnormale Lösung zu benutzen, von der ein Kubikzentimeter einem Kubikzentimeter Kohlenoxyd bei 0° und 760 mm Druck entspricht.

1 g Pd entspricht 0,2624 g CO = 210 ccm (normal). Eine gasnormale Lösung muß also im Liter 4,762 g Palladium enthalten. Das Natriumacetat verwendet man als 5%ige Lösung.

Die Apparatur ist die denkbar einfachste. Sie besteht, wie bei der titrimetrischen Bestimmung des Kohlendioxyds nach H e s s e, lediglich aus einem Erlenmeyerkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird. Die Bohrungen dienen zur Aufnahme von oben kugelig verdickten Glasstabverschlüssen. An der Stelle des Halses, bis zu der sich der Stopfen einschieben läßt, bringt man eine kreisrunde Marke an und ermittelt den Inhalt des Kolbens ein für allemal durch Auswägen mit Wasser. Er kann, je nach der Menge des zu bestimmenden Kohlenoxyds 0,5–2 l betragen. Bei Mengen von über 1% genügt ein Kolben von 0,5 Liter. Handelt es sich um die Bestimmung von Zehntelprozenten, so verwendet man Literkolben,

bei noch kleineren Mengen Kolben von 2 Liter Inhalt. Sehr bequem ist auch der von mir zur Bestimmung des Ozons⁴⁾ beschriebene Apparat.

Ebenso einfach wie der Apparat ist auch die Ausführung der Kohlenoxydbestimmung. Zunächst wird der Kolben mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt entweder über Wasser oder auf trockenem Wege durch Verdrängen der Luft. In letzterem Falle ersetzt man die beiden Glasstöpsel durch eine Ein- und Ableitungsröhre, die man am Schlusse ohne Unterbrechung des Gasstromes hoch zieht und rasch mit Glasstöpseln vertauscht. Die Einführung der Palladiumlösung erfolgt mittels einer Vollpipette, deren Spitze man nach Entfernung des einen Glasstabverschlusses in die Durchbohrung des Stopfens einsteckt, so daß sie am unteren Rande des letzteren etwas hervorsieht. Beim Einfließen der Lösung lüftet man nach Bedarf den anderen Verschuß. Ein Benetzen des Stopfens mit der Lösung muß vermieden werden, da sich sonst später Palladium hier absetzt, das nur schwierig wieder entfernt werden kann. In gleicher Weise führt man auch die Natriumacetatlösung ein, deren Volumen zweckmäßig etwa die Hälfte von dem der Palladiumlösung beträgt, auch wohl etwas kleiner sein kann. Es können auch beide Lösungen vorher gemischt und gemeinsam eingeführt werden. Doch ist es nicht ratsam, das Gemisch vorrätig zu halten, da es sich unter Dunkelfärbung langsam oxydiert. Natürlich entweicht ein dem angewandten Flüssigkeitsvolumen gleiches Volumen Gas, das von dem Inhalt des Kolbens in Abzug gebracht werden muß. So weit ist die Manipulation genau die gleiche, wie bei der titrimetrischen Bestimmung des Kohlendioxyds nach H e s s e⁵⁾.

Unter öfterem Umschwenken läßt man Gas und Flüssigkeit miteinander in Berührung, bis zur Beendigung der Reaktion, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist. Doch ist es ratsam, zur Sicherheit eine Stunde zu warten. Zeigt sich nach dieser Zeit keine Trübung, so ist Kohlenoxyd nicht vorhanden. Den Inhalt der Flasche spült man alsdann auf ein kleines Filter und wäscht mit heißem Wasser aus. Das abgeschiedene Palladium läßt sich sehr gut filtrieren und auswaschen, ohne die geringste Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen zu zeigen. Das getrocknete Filter wird mit dem Niederschlag eingäschert, und das Metall im Wasserstoffstrome ganz kurz geglüht. Ein Verdrängen des Wasserstoffs durch Kohlendioxyd oder Stickstoff ist nicht notwendig, wenn man mit dem Wegnehmen der Flamme auch den Gasstrom absperrt. Unter diesen Bedingungen findet eine Aufnahme von wägbaren Mengen des Gases nicht statt, wie verschiedene Versuche, auch mit größeren Metallmengen ergaben. Aus dem Gewicht des Metalles berechnet man die Menge des Kohlenoxyds. Bei der Ermittlung des Prozentgehaltes muß natürlich das Volumen des Kolbens abzüglich des Volumens der angewandten Flüssigkeit auf den Normalzustand reduziert werden.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Kohlenoxyd-Luftgemischen geprüft. Das Kohlenoxyd

⁴⁾ Diese Z. 16, 894 (1903).

⁵⁾ Vgl. Cl. Winkler, Lehrbuch der Techn. Gasanalyse, III. Aufl., S. 119.

war durch Eintröpfeln reiner Amcisensäure in konz. Schwefelsäure dargestellt. Da stets beträchtliche Mengen des Gasgemisches in einem großen Gasgasometer hergestellt wurden, war eine ganz genaue Dosierung des Kohlenoxydgehaltes nicht möglich.

1. Luft mit ca. 1 Vol.-% Kohlenoxyd.

a) Angewandt 1130 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1100 ccm = 969 ccm kor. Gefunden 0,0440 g Pd entspr. 9,24 ccm CO gleich 0,95 Vol.-%.

b) Angewandt 1140 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1110 ccm = 978 ccm kor. Gefunden 0,0442 g Pd entspr. 9,28 ccm CO = 0,95 Volumprozent.

2. Luft mit ca. 0,5 Vol.-% Kohlenoxyd.

a) Angewandt 1130 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1100 ccm = 961 ccm kor. Gefunden 0,0246 g Pd entspr. 5,16 ccm CO = 0,54 Volumprozent.

b) Angewandt 1140 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1110 ccm = 969 ccm kor. Gefunden 0,0249 g Pd entspr. 5,23 ccm CO = 0,54 Volumprozent.

3. Luft mit ca. 0,25 Vol.-% Kohlenoxyd.

a) Angewandt 1130 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1100 ccm = 966 ccm kor. Gefunden 0,0122 g Pd entspr. 2,56 ccm CO = 0,26 Volumprozent.

b) Angewandt 1140 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1110 ccm = 975 ccm kor. Gefunden 0,0123 g Pd = 2,58 ccm CO = 0,26 Volumprozent.

4. Luft mit ca. 0,12 Vol.-% Kohlenoxyd.

a) Angewandt 1130 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1100 ccm = 962 ccm kor. Gefunden 0,0054 g Pd entspr. 1,134 ccm CO = 0,12 Volumprozent.

b) Angewandt 1140 ccm. Flüssigkeitsvolumen 30 ccm. Gasvolumen 1110 ccm = 971 ccm kor. Gefunden 0,0061 g Pd entspr. 1,281 ccm = 0,13 Volumprozent.

Die Übereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende. Bei geringen Mengen von Kohlen-

oxyd, wie z. B. bei 3 und 4, genügen auch kleinere Mengen von Palladiumlösung. In beiden Fällen waren nur 10 ccm Palladiumlösung und 5 ccm Natriumacetatlösung verwendet worden; um aber bei dem großen Kolben ein nicht zu kleines Flüssigkeitsvolumen zu haben, war vorher beiden Lösungen das gleiche Volumen Wasser zugesetzt worden.

Von andern Gasen stören nur Wasserstoff und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls eine Abscheidung von metallischem Palladium oder Palladiumverbindungen hervorrufen. Dadurch erleidet die Anwendung der Methode eine gewisse Beschränkung. Immerhin kann sie in noch vielen Fällen mit Vorteil benutzt werden, wie z. B. bei der Untersuchung von Verbrennungsgasen, von Brandwettern in Kohlenbergwerken, von Auspuffgasen der Verbrennungsmotoren. Mir hat sie besonders bei der Untersuchung von Grubenwettern gute Dienste geleistet. Ein Vorzug vor der Jodpentoxydmethode ist in ihrer großen Einfachheit der Apparatur und Ausführung begründet, sowie in dem Umstande, daß das in praktischen Fällen nie fehlende Kohlendioxyd nicht entfernt zu werden braucht.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Reaktion umgekehrt auch zur Bestimmung und Trennung des Palladiums von anderen Metallen benutzt werden kann. Dabei ist es nicht notwendig, durch die mit Natriumacetat versetzte Metallsalzlösung einen Strom von Kohlenoxyd zu leiten, was höchst lästig und unbequem wäre. Es genügt, wenn man einen kleinen mit Stopfen und Gaseinleitungsröhre versehenen Erlenmeyerkolben, in dem sich die Lösung befindet, mit einem Kohlenoxydgasometer verbindet und nach Verdrängen der Hauptmenge der Luft das Kölbchen verschließt. Bei öfterem Umschwenken ist die Fällung unter Druck rasch beendet, und es wird nur ein Minimum von Kohlenoxyd verbraucht. Ich habe mich dieser Methode vielfach zur Trennung des Palladiums von anderen Metallen bedient. Doch soll hierüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden. [A. 177.]

Freiberg i. S.

Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

Vereinigte Staaten. Zolltarifentscheidungen des Board of General Appraisers. Eisenoxyd in zerriebenem oder gepulvertem Zustand, das nach Angabe des Importeurs zum Polieren von Glas benutzt wird, genießt nicht Zollfreiheit, sondern ist als nicht besonders vorgesehener Farbstoff nach § 56 des Tarifs von 1909 mit einem Wertzoll von 30% zu belegen. — Tuberculinum purum ist nicht als medizinisches Präparat zu klassifizieren, das nach § 3 einem Wertzoll von 25% unterliegt, sondern als Impflimphe zollfrei gemäß § 704 zuzulassen. — Bleche oder Streifen von kaltgewalztem Eisen, bei dessen Erzeugung Holzkohle verwendet ist, sind als nicht

besonders vorgesehene Gegenstände aus Eisen nach § 199 mit 45% vom Wert zu verzollen, nicht nach § 120 als Stabeisen usw. mit 8 Doll. für 1 t. — Krepelabfälle von Jute ist als unverarbeitete Jute nach § 578 zollfrei zuzulassen. — Die kürzlich getroffene Entscheidung, daß alkoholhaltige Seife, welche von den Farbenfabriken of Elberfeld Co. unter dem Namen „Tetrapolbenzinseife“ eingeführt wird, als Seife zu klassifizieren und nach § 69 mit 20% vom Wert zu verzollen ist, ist von dem Zollappellationsgericht bestätigt worden, da die Beimengung von Alkohol der Ware nicht den Charakter einer Seife nimmt. — Mit mineralischen Stoffen vermischte „Putzpaste“ ist nicht als dem Hauptwert nach aus mineralischen Stoffen hergestellte Ware nach § 95 mit 35% vom Wert zu verzollen, sondern als nicht besonders vorge-