

in der genau berechneten, äußerst schweren und gedrungenen inneren Bauart. Der Antrieb erfolgt entweder durch Vorgelege und Rundriemen oder mittels eines eingebauten Spezialelektromotors für regelbare Umlaufzahl. Der Konstruktion ist bei der Berechnung eine Höchstumlaufzahl von 4000 Umläufen in der Minute zugrunde gelegt, um die Zentrifuge auch für anderes analytische Zwecke, als lediglich zur hüttentechnischen Phosphorbestimmung verwerten zu können. Da durch Verwendung von Kugellagern die Reibung in den Lagerstellen äußerst klein ist, so ist auch der Kraftbedarf ein dementsprechend sehr geringer.

Durch Verwendung einer derartigen Zentrifuge läßt sich vielleicht erwarten, daß die Anwendung der bewährten älteren gewichtsanalytischen Methode auch für Schnellbestimmungen größere Verbreitung finden wird. Das rasche Arbeiten wird hier durch Vermeidung jeden genaueren Abmessens von Flüssigkeiten und durch Zentrifugieren der Niederschläge erreicht, als einziger Übelstand gegenüber der volumenometrischen Methode kommt das Filtrieren und Glühen der Niederschläge, sowie das Auswiegen in Betracht. Dieses dürfte jedoch der Verbreitung der älteren Methode nicht ernstlich hindernd in den Weg treten, da solche Arbeiten von geübten Laboranten bekanntlich in wenigen Minuten ausgeführt werden.

Von mancher Seite könnten jedoch Bedenken auftreten, daß durch hohe Umlaufzahlen der Zentrifuge ein festeres Absetzen der Niederschläge im Sedimentierbecher erreicht wird, als wünschenswert ist, und daß sich dadurch ein leichtes Entfernen und Übertragen derselben auf ein Filter zwecks Auswaschens und nachträglichen Glühens nicht erreichen läßt. Diese Zweifel sind jedoch nicht geperfertigt, da die Niederschläge nicht bei der Konstruktion zugrunde gelegten Höchstumlaufzahl (4000 in der Minute) ausgeschleudert werden, sondern mit einer empirisch bestimmten, niedrigeren Umdrehungszahl. Die Niederschläge lassen sich dann in bekannter Weise leicht durch Gummifälnchen zusammenwischen und nach einmaliger Dekantation mittels Spritzflasche auf ein Filter spülen.

Somit wäre die Möglichkeit geboten, die gewichtsanalytische Bestimmungsweise des Phosphorgehaltes in Eisen und Erzen als Schnellmethode zu vervollkommen.

[A. 49.]

## Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe.

Von JENÖ TAUSZ.

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe).  
(Eingeg. 12.4. 1919).

### I. Über das Vorkommen des Äthylen in der Natur.

Ob die Erdgase Olefine enthalten, konnte mit den bisher bekannten Methoden nicht mit Sicherheit entschieden werden. Mit Hilfe des von mir ausgearbeiteten Verfahrens, wobei zur Nachweisung und Bestimmung der gasförmigen Olefine deren Verhalten zu Quecksilberacetat benutzt wird, konnte E. Caza k<sup>1)</sup> nachweisen, daß in den Pechelbronner und Welser Erdgasen mit Quecksilberacetat reagierende Stoffe vorhanden sind. Er zeigte auch schon, daß die regenerierten Bestandteile die Sauerstoffabsorption des Phosphors beeinflussen. Da aber auch andere Stoffe, welche dieselben Reaktionen geben, in den Erdgasen vorkommen können, konnte aus diesen Versuchen nicht mit Sicherheit auf Olefine geschlossen werden. Dieser Nachweis war nur durch nähere Identifizierung zu erbringen. Die folgenden Versuche zeigen exakt, daß im Pechelbronner Erdgase Äthylen vorkommt, allerdings, wie festgestellt werden konnte, nur in Mengen von ungefähr 0,005%, das selbst nicht von Spuren höherer Olefine begleitet ist. Die Beurteilung der Bedeutung dieser Ergebnisse für die Frage der Genesis des Erdöls soll bis zu dem Abschluß der Versuche gleicher Richtung aufgeschoben werden. Im allgemeinen darf darauf hingewiesen werden, daß bis jetzt keine pyrogene Reaktion bekannt ist, bei der Äthylen allein, frei von seinen Homologen, entsteht, weshalb wir, bis der Beweis für das Gegenteil erbracht ist, annehmen müssen, daß auch in der Erde das Äthylen mit seinen höheren Homologen zusammen gebildet wurde. Bei der relativ großen Beständigkeit des Äthylen im Vergleich zu seinen Homologen, welche sich bei Druckerhitzung verhältnismäßig leicht und rasch polymerisieren und nach Engler<sup>2)</sup> namentlich

<sup>1)</sup> Dissertation. Karlsruhe 1913.

<sup>2)</sup> Engler und Routhala, Ber. 42, 4626 [1909]. Siehe auch O. Aschan, Ann. 324, S. 1.

Naphthene und Schmieröle bilden, war dieses Resultat ohne weiteres erklärlich. Nur ganz kleine Reste von Äthylen konnten noch im Laufe der Jahrtausende im Gleichgewichte erhalten bleiben.

### Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von E. Schnabel und K. Jochum.

#### Quantitative Bestimmung der im Pechelbronner Erdöl mit Quecksilberacetat reagierenden und regenerierbaren Bestandteile.

Zwei evakuierte zugeschmolzene Kolben *a* und *b* von je etwa 5 l Inhalt wurden an der Quelle (Bohrloch Nr. 1053) mit Erdölgas gefüllt und dann im Laboratorium durch Kühlung des Kolbeninhaltes mit kaltem Wasser je 25 ccm konz. Quecksilberacetatlösung eingesaugt. Die Kolben wurden nach 3 Stunden lang dauerndem Schütteln evakuiert, um die in der Flüssigkeit enthaltenen physikalisch gelösten Gase zu entfernen. Die chemisch gebundenen Gase wurden aus der Quecksilberacetatlösung in einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate quantitativ wiedergewonnen.

**Versuchsanordnung.** Ein Kolben von  $1/2$  l Inhalt mit einem eingeschliffenen Tropftrichter trug einen seitlichen Ansatz, der mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden war. Die erste stand verkehrt, um ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit von der zweiten Waschflasche in den Kolben zu verhindern. Die zweite Waschflasche war zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt und an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen. An der Quecksilberluftpumpe war ein Dreiweghahn angebracht, so daß sie durch diesen mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden konnte. Die Quecksilberluftpumpe war außerdem mit einer Bürette zum Auffangen der regenerierten Gase verbunden.

**Ausführung der Regeneration.** Der Kolben wurde mit 30 g gekörntem Calciumchlorid und 5 ccm Eisessig beschickt. Dann wurde die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und der Kolben evakuiert. Durch Umdrehung des Dreiweghahnes wurde die Wasserstrahlpumpe gegen die Quecksilberluftpumpe ausgewechselt und dann die Quecksilberacetat-Kohlenwasserstofflösung quantitativ durch den Tropftrichter in den Kolben gefüllt und mit frisch ausgekochtem destilliertem Wasser nachgespült. Im Kolben entwickelten sich jetzt die Olefine, die durch die Quecksilberluftpumpe abgesaugt wurden. Ein vollständiges Absaugen war notwendig, denn sonst hätte etwa vorhanden gewesenes Isobutyle im weiteren Verlaufe der Regeneration durch die Salzsäure in Isobutyle-Chlorid überführt werden können.

Nach dem Absaugen wurden 10 ccm 15%iger Salzsäure durch den Trichter in den Kolben gebracht, wodurch die Regeneration quantitativ zu Ende geführt wurde. Die entwickelten Gase wurden wieder mit der Quecksilberluftpumpe abgesaugt. Um zu verhindern, daß die Salzsäuredämpfe zu den Dämpfen des allenfalls entwickelten Isobutylens gelangten, war die zweite Waschflasche mit einer 15%igen Kalilauge halb gefüllt. Jetzt wurden die entwickelten Gase gemessen und näher untersucht.

Angew. Gasmenge in ccm	Aus d. Hg-Verb. ausgeschr. Gas in ccm	Von r. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorb. Gas in ccm	Gefundene % Olefine
a)	10 230	1,25	0,51
b)	10 000	5,2	0,4
c)	10 000	13,4	0,5

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von Olefinen im Pechelbronner Erdölgas von 0,0047%.

#### Identifizierung der durch Quecksilberacetat absorbierten Bestandteile des Pechelbronner Erdölgases.

Zu dieser Bestimmung war die Verarbeitung einer weit größeren Gasmenge notwendig. Eine 10 l-Flasche wurde an derselben Quelle mit Pechelbronner Erdölgas gefüllt und mit 100 ccm kalt gesättigter Quecksilberacetatlösung 15 Minuten lang geschüttelt. Danach wurde das Gas in der Flasche durch frisches ersetzt und wieder 15 Minuten lang geschüttelt. Nach 10 maliger Wiederholung wurde die nun mit 100 l Erdölgas geschüttelte Absorptionsflüssigkeit zerlegt und dabei 8,72 ccm Gas gewonnen. Es wurde ein Teil des mit alkalischer Pyrogallollösung behandelten Gases, 2,59 ccm, in einen Drehschmidts Apparat gebracht und nach Ubbelohde-Castreau<sup>3)</sup> bei starker Rotglut über Kupferoxyd verbrannt.

<sup>3)</sup> J. f. Gasbel. 1911, S. 810.

2,59 ccm Gas lieferten 2,58 ccm  $\text{CO}_2$ ; der unverbrennbare Teil (Stickstoff) betrug 1,27 ccm.

Somit waren 1,32 ccm Olefine vorhanden.

Gefunden: 1,32 ccm lieferten 2,58 ccm  $\text{CO}_2$ , somit gibt 1 ccm des regenerierten Gases 1,95 ccm  $\text{CO}_2$ .

Berechnet: 1 ccm Aethylen = 2,00 ccm  $\text{CO}_2$

1 ccm Propylen = 3,00 ccm  $\text{CO}_2$

1 ccm Butylen = 4,00 ccm  $\text{CO}_2$ .

Daraus ist ersichtlich, daß das Gas Äthylen ist.

Um eine weitere Sicherheit dafür zu erlangen, daß das Gas nur aus Äthylen besteht, wurde die durch das regenerierte Gas verursachte Hemmung der Sauerstoffabsorption des Phosphors untersucht. Da diese Eigenschaft der Homologen des Äthylen noch nicht untersucht war, so führte ich diesbezügliche Untersuchungen aus. Es zeigte sich, daß das Leuchten des Phosphors in der Luft schon durch bedeutend kleinere Mengen der Homologen ausbleibt. Vom Propylen genügt schon  $\frac{1}{10}$  Teil des vom Äthylen nötigen Prozentsatzes. Bei den drei Butylenen wurde das Leuchten durch das Isobutylen am stärksten beeinflußt. Von jedem der drei Isomeren wurde schon durch einen Bruchteil die Wirkung des Propylens erreicht.

Es wurden 0,80 ccm des mit alkalischer Pyrogallollösung behandelten oben beschriebenen Gases, dessen Olefingehalt 51,2% betrug, in einem Drehschmidt-Apparat gebracht und mit Luft auf 80 ccm aufgefüllt. Der Olefingehalt dieses Gasgemisches war 0,5%. Es wurde in eine Phosphorpipette übergeleitet und rief da noch kein Leuchten hervor. Nach Rückleitung in den Drehschmidt-Apparat füllten wir das Gas mit Luft auf 100 ccm auf. Dieses Gasgemisch von 0,4% Olefingehalt verursachte in der Phosphorpipette sofort eine Sauerstoffabsorption, die sich durch Nebelbildung bemerkbar machte. Bei Verwendung von reinem synthetischem Äthylen bei gleicher Temperatur (18°) in derselben Apparatur, bildete auch 0,4% die Grenze, wo die Absorption noch eintrat.

Wäre Propylen oder Butylen anwesend gewesen, so wäre die Leuchtgrenze nach abwärts verschoben worden. [A. 66.]

Bestimmungen ins Feld führte, kommt ein Gesichtspunkt, der besonders unter den heutigen Verhältnissen erhöhte Bedeutung beansprucht.

Die chemische Großindustrie hat sich mit den bestehenden gesetzlichen Bestimmungen abgefunden und ist durch sie in ihrer bewunderungswürdigen Entwicklung bis jetzt nicht merklich gestört worden. Dies erklärt sich daraus, daß in den chemischen Großbetrieben besonders, über einen großen Stab wissenschaftlich durchgebildeter Chemiker und über alle modernen Hilfsmittel verfügende Versuchsabteilungen vorhanden sind, in denen ein Problem nach allen Richtungen durchforscht wird, bevor es zum Erwerb von Patenten oder gar zu Veröffentlichungen kommt. Es werden dort alle in Betracht kommenden Wege für die Herstellung eines neuen Stoffes durchgearbeitet und alle Verfahren, deren praktische Verwertbarkeit auch nur entfernt in Frage kommt, zum Patent angemeldet und auf diesem Umwege praktisch ein ausreichender Schutz für neue wertvolle chemische Individuen erlangt. Tatsächlich ist es auch sehr selten, daß ein von einer Großfirma entdeckter neuer Stoff von anderer Seite in Verkehr gebracht wird, weil die entdeckende Firma sich in der Regel alle gangbaren Wege für die Herstellung des Stoffes hat schützen lassen. Dieses Bestreben wird außerdem erheblich durch die Fiktion des Absatzes 2 des § 35 unterstützt, wonach bei einem Verfahren zur Herstellung eines neuen Stoffes bis zum Beweise des Gegenteiles jeder Stoff von gleicher Beschaffenheit als nach dem patentierten Verfahren hergestellt gilt.

Die chemische Großindustrie ist also in der Lage, vor Anmeldung von Patenten auf Verfahren zur Herstellung neuer Stoffe oder vor dem Vertrieb dieser neuen Stoffe alle praktisch für die Herstellung des Stoffes gangbaren Wege auszuprobieren und dementsprechend ihre Schutzrechte zu erwerben. Diese Arbeiten sind aber in der Regel nicht nur sehr zeitraubend und kostspielig, sondern erfordern auch die besonderen Einrichtungen, wie sie nur in den Versuchslaboren der großen Firmen vorhanden sind.

Ganz anders liegen die Verhältnisse aber, wenn es sich um Einzelerfinder handelt, die nicht über die glänzenden Einrichtungen und unbeschränkten Mittel der Großfirmen verfügen. Wenn es einem solchen Einzelerfinder gelingt, einen neuen wertvollen chemischen Stoff herzustellen, so wird er in der Regel weder die Zeit, noch die Mittel haben, mit seiner Erfindung erst dann herauszukommen, wenn er die sämtlichen Herstellungsmöglichkeiten erforscht und die entsprechenden Schutzrechte erwirkt hat. Er wird sich damit begnügen müssen, den Stoff entdeckt und ein zu seiner Herstellung brauchbares Verfahren angegeben zu haben und in diesem Stadium der Geschehnisse die Patentanmeldung hinterlegen und mit der Verwertung beginnen. Daß ein derartiges Schutzrecht unter Umständen erheblich geringeren Wert haben muß, als das entsprechende einer Großfirma und daß sehr leicht die Möglichkeit eintreten kann, daß nach der Bekanntgabe des neuen chemischen Stoffes die mit unvergleichlich besseren Mitteln arbeitende Großindustrie unabhängig vom ersten Erfinder vorteilhaftere Methoden zur Herstellung des neuen Stoffes findet, bedarf keiner Betonung. In diesem Falle verliert der Entdecker und erster Anmelder lange vor Ablauf seines Patentes jeden Nutzen aus demselben, da die neueren und gegebenenfalls besseren unabhängigen Herstellungsverfahren der Konkurrenz das von ihm zunächst erfundene Verfahren nicht mehr wettbewerbsfähig machen.

Es ist also bei derartigen Tatbeständen nur die größere oder geringere finanzielle Kraft ausschlaggebend dafür, ob praktisch trotz des theoretisch allein möglichen Verfahrensschutzes doch ein Stoffschutz erreicht wird oder nicht.

Eine Gesetzesbestimmung, die derartige Folgen herbeiführen kann, paßt aber nicht mehr in die heutigen Verhältnisse und ist auch keinesfalls geeignet, die erfinderische Arbeit der Einzelerfinder, auf die wir später mehr als je angewiesen sein werden, anzuregen.

Alle diese Übelstände kommen in Wegfall, wenn man, meinem Vorschlage entsprechend, die Ausnahmen für die chemischen Erfindungen beseitigt und diesen unter den gleichen Voraussetzungen wie allen übrigen Erfindungen, den Stoffschutz zubilligt. In diesem Falle sind die Bedingungen auch auf dem chemischen Gebiete für weniger bemittelte Erfinder und kleine Firmen dieselben wie für die Großindustrie, und diese wird zweifellos die erfinderisch veranlagten Fachleute dieser Kreise stark anregen. Dies ist aber der richtig verstandene Zweck der gesamten Patentgesetzgebung. [A. 63.]

## Der Schutz chemischer Erfindungen.

Von Dr. D. LANDENBERGER, Chemiker und Patentanwalt, Berlin.  
(Eingeg. 11./4. 1919.)

Die für den Schutz chemischer Erfindungen in § 1 des gelgenden deutschen Patentgesetzes enthaltenen Ausnahmeverordnungen<sup>1)</sup> sind, wie ich an anderer Stelle (s. Z. f. Industrierecht 1919, S. 17ff) nachgewiesen habe, weder aus theoretischen, noch aus praktischen Gründen gerechtfertigt. Die Erwägungen, die seinerzeit zu der jetzt maßgeblichen Fassung des Gesetzes geführt haben, sind schon damals nicht zutreffend gewesen, und die nach langen Verhandlungen schließlich erzielte Einigung beruhte auf einem Kompromiß zwischen den absoluten Gegnern des Patentschutzes und dessen Anhängern.

Es ist kennzeichnend, daß die Patentgesetze von Großbritannien, Frankreich und den Vereinigten Staaten von Nordamerika, die Jahrzehnte und Jahrhunderte vor dem deutschen Patentgesetze geschaffen worden waren, die Ausnahmeverordnungen des deutschen Gesetzes nicht enthielten und auch heute noch nicht enthalten und daß nur die Gesetzgebung der Staaten, die sich an das deutsche Vorbild anlehnten, zum Teil das schlechte Beispiel des deutschen Gesetzgebers nachahmte.

Zu den Gründen, die ich in meinem oben erwähnten Aufsatze für eine Revision der die chemischen Erfindungen betr. gesetzlichen

1) § 1 des deutschen Patentgesetzes lautet:

Patente werden erteilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung gestatten.

Ausgenommen sind: 1. . . .

2. Erfindungen von Nahrungs-, Genuß- und Arzneimitteln, sowie von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden, soweit die Erfindungen nicht ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung der Gegenstände betreffen.