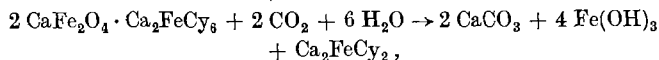
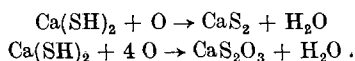


Die bisherigen Erörterungen haben ergeben, daß der Weg zu einem vollständigen Aufschluß der Gasreinigungsmasse gegeben ist durch die Erkenntnis, daß bei dem Aufschluß immer ein Teil des Ferrocyanides durch Wechselwirkung von Ferrihydroxyd, Calciumhydroxyd und Ferrocyancalcium wieder unlöslich wird. Alle die Maßnahmen, durch welche die Bildung dieses Doppelsalzes verhindert wird, werden auch die Ausbeute an löslichem Ferrocyanid bei dem Aufschluß erhöhen. Es wurde nun schon in der Einleitung die technische Erfahrung mitgeteilt, daß die ausgelaugten Rückstände, die noch unlösliches Ferrocyanid, das ohne Zweifel in Form des Doppelsalzes $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$ zugegen ist, enthalten, nach längerem Lagern an der Luft den größeren Teil des Ferrocyanides wieder in der löslichen Form aufweisen. Diese Tatsache gibt nun auch einen Weg, um die Ausbeute des Prozesses zu verbessern.

Man könnte zunächst die Vermutung hegen, daß bei diesem nachträglichen Löslichwerden des Ferrocyanides an der Luft die Kohlensäure der Atmosphäre das wirksame Agens wäre derart, daß das Doppelsalz zersetzt würde gemäß der Gleichung:



jedoch scheint dies nicht der Fall zu sein, vielmehr tritt dabei der Luftsauerstoff in Reaktion. Die Rückstände enthalten neben dem Ferrocyaniddoppelsalz noch überschüssigen Kalk sowie elementaren Schwefel in sehr reaktionsfähiger Form, daneben ohne Zweifel etwas Schwefelcalcium oder Calciumsulfhydrat. Die Wirkung der feuchten Luft auf diese Stoffe wird nun wahrscheinlich die gleiche sein, wie bei dem Verfahren von Schaffner-Mond zur Regeneration der Sodarückstände, d. h. der Luftsauerstoff bildet Calciumpolysulfid und daneben vielleicht etwas Calciumthiosulfat, etwa im Sinne der Gleichungen:



Das lösliche Calciumpolysulfid vermag nun ebenfalls das Eisenhydroxyd in Ferrosulfid zu überführen und wirkt somit ebenso wie der von Petri vorgeschlagene Schwefelwasserstoff.

Es ist also, wie man sieht, der Zusatz der Schwefelverbindungen beim Aufschluß gar nicht erforderlich, sondern man kann dieselben in der Masse selbst durch Zufuhr von Luft erzeugen. Es gelingt nun in der Tat, auf diese Weise die Ausbeute beim Aufschluß der Gasreinigungsmasse wesentlich zu steigern, wie die nachfolgenden Versuche lehren.

Bei den Versuchen wurden je 40 g des mit der optimalen Kalkmenge versetzten Gemisches nach dem Aufschluß durch viermaliges Auslaugen von dem größten Teil des löslichen Ferrocyanides befreit, sodann der Rückstand mit 300 ccm Wasser versetzt und dann bei konstanter Temperatur 9–10 Stunden ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geblasen. Tabelle 5 gibt die Resultate.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Temperatur beim Anblasen ° Cels.	Gemisch an- gewandt g	Ent- sprechend Ca_2FeCy_6 g	Es gingen in Lösung Ca_2FeCy_6			Aus- beute %
				bei 4 maliger Aus- laugung g	beim An- blasen mit Luft g	ins- gesamt g	
24	50	40	2,830	1,980	0,478	2,458	86,8
25	75	40	2,830	1,980	0,669	2,649	93,6
26	80	40	2,750	1,911	0,689	2,600	94,7
27	85	40	2,750	1,911	0,709	2,620	95,3

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, wird durch Anblasen mit Luft die Ausbeute wesentlich gesteigert, dieselbe erreicht, wenn man bei Temperaturen von 80–85° arbeitet, 95% und liegt damit den Ausbeuten sehr nahe, die nach dem Verfahren von Petri und von Bellowitsch erzielt wurden. Das Verfahren ist deshalb einfacher und billiger als die beiden genannten, und auch als der Zusatz von Soda, weil jegliche Kosten für die Beschaffung der die Ausbeute steigernden Reagenzien fortfallen. Man erhält beim Anblasen mit Luft an Calciumpolysulfid reiche Laugen, die von dunkelbrauner Farbe sind. Das Verfahren hat sich auch in der Technik bewährt. Es wurde von dem einen von uns schon vor längerer Zeit im technischen Großbetrieb durchgeführt und gab dabei sehr befriedigende Ergebnisse, die etwa mit denen der Tabelle 5 übereinstimmen.

Nach den oben gegebenen Reaktionsgleichungen hat der Luftsauerstoff die Wirkung, daß er die Bildung der Calciumpolysulfidlaugen begünstigt. Vielleicht ist die Wirkung des Braunsteins beim Verfahren von Bellowitsch eine ähnliche, indem derselbe entweder als solcher, oder indem er als Sauerstoffüberträger wirkt, ebenfalls die Calciumpolysulfidbildung beschleunigt. Träfe diese Vermutung zu, so würde die Ausbeutesteigerung bei den drei Verfahren auf der gleichen Wirkung beruhen, nämlich auf der Überführung des Ferrihydroxydes in Schwefeleisen und damit auf der Vermeidung der Bildung des schwerlöslichen Doppelsalzes $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6$.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurde der Aufschluß der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse mit Kalk systematisch untersucht mit dem Ergebnis, daß mit wachsendem Kalkgehalt des aufzuschließenden Gemisches die Ausbeute an löslichem Calciumferrocyanid ein Maximum durchschreitet. Es wirkt also ein zu großer Kalküberschuß ungünstig auf die Ausbeute.

2. Als Ursache dieser ungünstigen Wirkung wurde die Bildung des sehr schwerlöslichen Doppelsalzes $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ festgestellt.

3. Auch für die Aufschlußtemperatur wurde ein Optimum gefunden, das darauf beruht, daß mit steigender Temperatur ein immer größerer Bruchteil des Berliner Blaus in Rhodancalcium übergeht.

4. Die Bildung des Doppelsalzes $2\text{CaFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{FeCy}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist auch die Ursache dafür, daß bei günstigstem Kalkgehalt des Gemisches der ausgelaugte Rückstand noch 1–2% unlösliches Ferrocyanid enthält.

5. Die Ausbeutesteigerung, die nach dem Vorschlage von Petri durch Zusatz von Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Schwefelverbindungen zum Aufschlußgemisch erzielt wird, beruht auf einer Zerlegung des Doppelsalzes derart, daß das Ferrihydroxyd in Ferrosulfid übergeführt wird.

6. Es wird ein neues Verfahren der Ausbeuteverbesserung beim Aufschluß mitgeteilt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß durch das Gemisch bei Gegenwart von Wasser und bei höherer Temperatur Luft geblasen wird. Dabei bildet der Luftsauerstoff aus dem im Gemisch enthaltenen Calciumsulfhydrat und Schwefel Calciumpolysulfid, das ebenfalls das Ferrihydroxyd in Ferrosulfid überführt. Stuttgart, Anfang April 1920. [A. 46.]

Kann die Patentverlängerung für Patentanmeldungen beantragt werden?

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM, Berlin.

Die Verlängerung der Schutzrechte kann nach dem Gesetze vom 21. April 1920 nur für erteilte Patente und Gebrauchsmuster ausgesprochen werden. Trotzdem kann der Antrag auf Verlängerung für noch schwebende, nicht erteilte Patente innerhalb der für diese Anträge vorgesehenen Frist von 6 Monaten seit dem Inkrafttreten des Gesetzes gestellt werden, also vor der Erteilung. Dies ergibt sich daraus, daß auch bei noch schwebenden Anmeldungen, falls dieselben zur Erteilung führen, die Bedingungen des Gesetzes Geltung haben können. Ein Ausschuß wäre daher eine Härte, für die es keine Rechtfertigung gäbe. Namentlich ist dies der Fall, weil bei manchen Anmeldungen aus Gründen der Kriegswohlfahrt die Erteilung verzögert worden ist. Die Zulässigkeit des Antrages auf Verlängerung ergibt sich am deutlichsten, wenn bei Patenten bereits eine Bekanntmachung stattgefunden hat, da nach § 23, Absatz 1, Satz 2 des Patentgesetzes hier die gesetzlichen Wirkungen des Patentes eintreten. Es besteht in diesem Falle also bereits ein Schutz, wenn auch unter auflösenden Bedingungen. Die Gleichstellung von nicht erteilten Anmeldungen mit erteilten Patenten ist also unter bestimmten Voraussetzungen gerade hinsichtlich des Schutzes sogar im Patentgesetze ausgesprochen. Infolgedessen muß auch bei der Verlängerung des Schutzes wenigstens für den besonderen Fall der Bekanntmachung eine Gleichstellung mit erteilten Schutzrechten stattfinden. Es ergibt sich dann aber die gleiche Folgerung überhaupt für Anmeldungen, selbst wenn die Bekanntmachung noch nicht beschlossen ist, denn auch hier fehlt eine Erteilung, während die Begründung des Schutzrechtes und die Voraussetzung der Verlängerung besteht. Bei schwebenden Anmeldungen kann zwar eine Versagung des Schutzrechtes eintreten, in welchem Falle die Entscheidung über die Verlängerung nicht in Kraft treten würde. Eine derartige Möglichkeit ist aber auch bei erteilten Patenten und Gebrauchsmustern trotz der ausgesprochenen Verlängerung gegeben, da eine Vernichtung durch die Nichtigkeits- oder Löschungsklage stattfinden kann. Allerdings kann die Verlängerung nur dann ausgesprochen werden, wenn eine Erteilung vorliegt. Die Entscheidung kann diesen Fall ausdrücklich erwähnen, obgleich dies nicht einmal nötig wäre, da nur dann eine Verlängerung der Schutzdauer eintreten kann, wenn ein Schutz tatsächlich besteht. Die nach dem Gesetze (§ 5, Absatz 2) vorgesehene Veröffentlichung der Verlängerung im Reichsanzeiger kann natürlich erst mit der Erteilung stattfinden. Das Gesetz fordert aber auch nicht eine sofortige Bekanntmachung, während es selbstverständlich ist, daß dieselbe erst ausgeführt werden kann, wenn die sonstigen gesetzlichen Voraussetzungen bestehen.

Mit dem Antrage auf Verlängerung ist zunächst nur die Wahrung der im § 2 des Gesetzes vorgeschriebenen Frist geschehen, während die Entscheidung über den Antrag ausgesetzt werden kann. Praktisch ist ja überhaupt nicht mit einer sofortigen Erledigung zu rechnen, da wohl in einzelnen Industriegebieten zahlreiche Anträge vorliegen werden und die Prüfung der geltend gemachten Tatsachen in Anspruch nehmen muß. [A. 64.]