

gegebenenfalls eine vollständige Zurückweisung auszusprechen (10/10. 1914 Markenschutz und Wettbewerb Band 14, S. 119). Für diese von verschiedenen Seiten bestrittene Stellungnahme wird geltend gemacht, daß die Frage der Patenterteilung und desjenigen, was patentiert werden soll, nur einheitlich zu beantworten ist, weshalb eine teilweise Entschädigung unzulässig sei, während noch weiter geltend gemacht wird, daß das Patentamt die Aufgabe hat, ein gültiges Patent zu erteilen und vorher alles Material berücksichtigt werden müsse. Beschränkte Auslegung der Einspruchsgründe und der damit in Zusammenhang stehenden beschränkten Zulassung der Beschwerde des Einsprechenden steht mit der Auffassung über die Wirkung der Beschwerde des Anmelders, den patenterteilenden Beschuß der ersten Instanz im ganzen Umfange aufzuheben, im Widerspruch. Allerdings kann man auch dem Beschlusse der Prüfungsstelle Rechtskraft zusprechen, also verneinen, daß bei teilweiser Patentierung durch die Prüfungsstelle, wenn nur der Anmelder die Beschwerde einlegt, die Beschwerdeabteilung das Patent in vollem Umfange versagen darf und trotzdem die Auffassung der Beschwerdeabteilung über die Verschiedenheit der Einspruchsgründe und ihren Einfluß auf das Verfahren bestreiten. Wenn man aber, wie es die Beschwerdeabteilung tut, auch für den Anmelder ohne Vorliegen eines Einspruches die Einheitlichkeit der Entscheidung behauptet, so muß man auch dieselben Gesichtspunkte für den Einspruch geltend machen. Nanentlich gilt dies aber, wenn es sich um die Lösung der Aufgabe handelt, rechtsgültige Patente zu erteilen.

Im Zusammenhang mit der Auffassung des Patentamtes über die Verschiedenheit der Einspruchsgründe steht die Beurteilung des Patentamtes über die Erörterung der Einspruchsgründe im Einspruch während der Frist. Sobald der Einsprechende neben der Anführung der Tatsachen einen Rechtsgrund anführt, ist er nach der Anschauung des Patentamtes auf die Bewertung der gegen die Anmeldung vorgebrachten Tatsachen unter diesem Rechtsgrunde festgelegt. Die oben erörterte Entscheidung vom 10/6. 1920 legt ja auch besonderes Gewicht darauf, daß bei den Entgegenhaltungen ausdrücklich die Nichtneuheit angeführt ist. Besonders macht sich die Anschauung des Patentamtes dann geltend, wenn es sich um die Entgegenhaltung eines Patentes nach § 3 handelt. Sobald hier von der Nichtneuheit des Anmeldungsgegenstandes gesprochen wird, betrachtet das Patentamt das entgegengehaltene Patent nur als öffentliche Druckschrift, selbst wenn dieselbe erst nach dem Anmeldungsdatum erschien (3/11. 1909 Markenschutz und Wettbewerb Band 9, S. 178). Auch hier nimmt das Reichsgericht eine freiere Stellung ein, und die Nichtigkeitsabteilung und das Reichsgericht haben sogar die Anschauung vertreten, daß, wenn auch bei Anführung einer Patentschrift von der Vorpatentierung gesprochen ist, trotzdem der Einwand der Nichtpatentfähigkeit und Nichtneuheit gemeint sein könne. (Nicht. 8/12. 1898, Reichsgericht 4/10. 1899 Bl. f. P. M. u. Z. 1900, S. 52.) Eine gleiche Auffassung wird auch für den Einspruch geltend zu machen sein.

Das Patentamt legt den Einspruch in ziemlich strenger Weise prozessual und formal aus. An und für sich ist eine derartige formale Auslegung im Patentverfahren überhaupt zu bekämpfen. Jedes Vorbringen, gleichgültig, ob es vom Anmelder oder vom Einsprechenden kommt, ist nicht nur nach seinem Worten, sondern nach der aus dem Zusammenhange und nach dem Zwecke des Vorbringens sich ergebenden Absicht und dem sich hieraus ableitenden Sinne zu beurteilen. Dies gilt auch für das Einspruchsverfahren. Man kann nicht geltend machen, daß vor allen Dingen der Anmelder geschützt werden soll. Denn tatsächlich wird durch eine derartige beschränkte Auslegung des Einspruches ein Schutz für den Anmelder nicht erreicht. Derjenige, der einige Erfahrungen im Einspruchsverfahren hat, wird sehr leicht in die Lage kommen, die prozessualen Klippen zu vermeiden. Andererseits ist es aber für den Anmelder immer besser, wenn wirklich ernste Einwände gegen die Patentfähigkeit bereits im Erteilungsverfahren Erörterung finden. Allerdings ist ja die Nichtigkeitsklage für den Patentinhaber im allgemeinen günstiger wie für den Kläger. Sobald aber die Unterlagen der Klage einigermaßen Bedeutung haben, ist der Patentinhaber in einer schwierigeren Lage bei der Nichtigkeitsklage als im Erteilungsverfahren, da das Erteilungsverfahren freier gehandhabt wird und namentlich mehr ins einzelne geht als das Nichtigkeitsverfahren. Auch im Interesse des Anmelders ist daher die Anschauung des Patentamtes über die Einspruchsgründe zu bekämpfen.

1. Der Einsprechende hat die Stellung einer Partei. Er muß in allen Handlungen und Beschlüssen im Erteilungsverfahren gehört werden. Er hat Anspruch auf Zuziehung zu Vorführungen, wovon nur ausnahmsweise beim Vorliegen besonderer Umstände abzuweichen ist.

2. Der Einspruch muß Tatsachen, welche ihn begründen, enthalten. Eine abschließende Anführung aller zu berücksichtigenden Tatsachen innerhalb der Einspruchsfrist wird im Gesetze nicht gefordert. Die Darlegungen des Einspruches sind nach ihrem Sinne und ihrer Absicht auch hinsichtlich der rechtlichen Gründe zu beurteilen. Es gibt drei verschiedene Einspruchsgründe:

1. Nichtneuheit und Nichtpatentfähigkeit.
2. Doppelpatentierung.
3. Widerrechtliche Entnahme.

Zwischen dem Einspruchsgrunde wegen mangelnder Patentfähigkeit und Nichtneuheit kann nicht unterschieden werden, vielmehr handelt es sich hier um einen einheitlichen Einspruchsgrund. [A. 162.]

## Über das Verhalten von explosiblen Gasgemischen bei niederen Drucken.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. A. STAVENHAGEN und Dipl.-Ingenieur E. SCHUCHARD.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Abteilung für Bergbau, Technische Hochschule zu Berlin.)

(Eingeg. 13/8. 1920.)

### 1. Mitteilung.

Im Jahre 1913 hatten wir mit Arbeiten begonnen, die die Untersuchung von explosiblen Gasgemischen bei vermindertem Druck zum Gegenstand hatten. Bei Beginn des Krieges mußten die Versuche, die schon damals beachtenswerte Ergebnisse gezeigt hatten und in den Vorlesungen des einen von uns über Experimentalchemie gezeigt worden waren, unterbrochen werden, weil wir zum Heeresdienste eingezogen wurden. In den letzten Jahren sind von M a s o n und W h e e l e r<sup>1)</sup> die Grenzen der Entflammbarkeit von Methan-Luftgemischen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken veröffentlicht worden, die sich zum Teil mit ähnlichen Verhältnissen befassen, wie wir sie schon 1913 untersucht haben; wir werden später auf diese Arbeiten noch zurückkommen. Über die schon vor dem Kriege unternommenen Versuche und deren Ergebnisse sei nachfolgend kurz berichtet:

Die Versuche wurden in einem Apparat vorgenommen, der im Prinzip dem Vorlesungseudiometer von A. W. v. H o f m a n n nachgebildet ist. Die Schenkel des U-förmigen Rohres, wovon einer graduiert ist und etwa 250 ccm Inhalt hat, sind ungefähr 2,5 m lang bei 12 mm Durchmesser. Das graduierte Rohr ist am oberen Ende mit einem Umleitungshahn versehen, der gestattet, einen durch den Hahn kontinuierlich strömenden Gasstrom in das Rohr zu leiten. In diesem Rohr ist sowohl unmittelbar unter dem Umleitungshahn als auch 150 mm tiefer je eine Funkenstrecke von Platindrähten angebracht. Der zweite nicht graduierte Schenkel ist am unteren Ende mit einem Ausflußhahn und einer Kugel versehen, die das Eintreten von Luft in den graduierten Schenkel bei Volumverringerung verhindert. Da der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt ist, muß der Abflußhahn besonders konstruiert sein, um bei dem bedeutenden Quecksilberdruck richtig zu funktionieren. Zwischen den beiden Schenkeln befindet sich ein verschiebbarer, in Millimeter geteilter Maßstab, der die Niveaudifferenz der beiden Quecksilbersäulen und damit den auf dem zu untersuchenden Gase lastenden Druck festzustellen ermöglicht.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Durch den Umleitungshahn wurde das zu untersuchende Gasgemisch, z. B. Knallgas, in das graduierte Rohr hineingebracht und durch Gleichstellen der Quecksilberniveaus in beiden Schenkeln die eingebrachte Menge in ccm abgelesen. Durch Ausfließenlassen von Hg aus dem unteren Hahn wird der Druck im graduierten Schenkel vermindert, wobei das Gasgemisch sich entsprechend ausdehnt. Der Niveaunterschied der beiden Quecksilbersäulen in mm, vom jeweiligen Barometerstand abgezogen, ergibt den Druck in mm Hg, der auf dem Gasgemisch noch lastet. Durch einen kräftigen Induktionsapparat wurde nunmehr eine der Funkenstrecken eine Sekunde lang in Tätigkeit gesetzt. War der auf dem Gasgemisch lastende Druck genügend verringert, so trat eine Explosion des Gemisches, welche bei normalem oder nur wenig verringertem Druck sofort stattfindet, nicht mehr ein. Die Explosion erfolgt wieder, wenn durch Auffüllen von Hg in den offenen Schenkel ein bestimmter Druck erreicht wird. Es zeigte sich aber, daß bei diesem Druck keine völlige Vereinigung der gesamten Reaktionsgase eintrat, sondern daß in den meisten Fällen nur ein Teil der Gase bei der Explosion sich vereinigte. Wurde die Funkenstrecke in dem explosiblen Gasgemisch bei einem Drucke, bei dem eine Explosion nicht mehr stattfindet, längere Zeit, z. B. 1 Minute, in Tätigkeit gehalten, so konnten wir eine allmähliche Volum- und Druckabnahme des Gasgemisches deutlich beobachten, d. h. die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff fand langsam, in meßbarer Zeit statt. Diese Beobachtungen ergaben zwei Gruppen von Versuchsreihen:

1. Durch kurzes Einschalten der Funkenstrecken, etwa 1 Sekunde, wurde der Druck bestimmt, bei dem explosionsartige Vereinigung unter Lichterscheinung eintrat.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 113, 45—57.

2. Durch längeres Einschalten der Funkenstrecken wurde bestimmt, wieviel ccm des Gasgemisches bei verschiedenen Unterdrücken in einer bestimmten Zeit sich langsam vereinigen.

Die erste Gruppe nennen wir die Bestimmung des „kritischen Zündungsdruckes“, die zweite die Bestimmung der „Vereinigungsdrucke“, d. h. die Bestimmung der Funktion zwischen Druck, Zeit und Menge der sich vereinigenden Gase. Die Vereinigungsdrucke sind bei den verschiedenen Gasgemischen stets niedriger als die kritischen Zündungsdrucke.

#### Der kritische Zündungsdruck von Knallgas.

Die Versuche haben ergeben, daß die Höhe des kritischen Zündungsdruckes von der Intensität des zündenden Induktionsfunkens abhängig ist, was bei der Zündung von Knallgas bei normalem Druck nicht der Fall ist. Mit einem Induktor von etwa 4 cm Funkenlänge wurden 10 ccm Knallgas bei etwa 125 mm Hg zur Explosion gebracht, während bei Anwendung eines Funkeninduktors von etwa 25 cm Funkenlänge die Explosion schon bei 45 mm Hg erfolgte.

Die Versuche wurden, um möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, mit einem Induktionsapparat von etwa 25 cm Funkenlänge, der mit einem Wehneltunterbrecher betrieben wurde, unter Anwendung einer Stromstärke von 8 Amp. bei 110 Volt, vorgenommen. Auch die Länge des Funkens ist nicht ohne Einfluß auf die Entzündbarkeit des Gasgemisches, wie folgender Versuch beweist: 7 ccm Knallgas wurden bei 45 mm Hg durch Funken von etwa 5 mm Länge nicht mehr gezündet; ein Funken von etwa 100 mm Länge brachte das Knallgas partiell unter Lichterscheinung zur Explosion. Um bei den Versuchen auch in dieser Richtung gleiche Bedingungen zu schaffen, wurden Funkenstrecken, die eine Länge von nur 8 mm zuließen, benutzt.

Um auch geringfügige Lichterscheinungen beobachten zu können, wurden die Versuche im Dunkeln ausgeführt. Das Auftreten einer Lichterscheinung ist das Kriterium für eine stattgehabte Explosion. Die Art dieser Lichterscheinung läßt erkennen, ob die Explosion vollständig war oder ob die Vereinigung nur teilweise erfolgt ist. Je ausgedehnter die Lichterscheinung innerhalb des explosiblen Gasgemisches erfolgt und je heller dieselbe ist, um so vollständiger hat die Vereinigung stattgefunden. Bei 5 ccm Knallgas und 40 mm Hg zeigte sich von der Funkenstrecke aus eine Lichterscheinung von etwa 30 mm Länge. Die Analyse des übriggebliebenen Gasgemisches ergab, daß 0,3 ccm, also 6% verschwunden waren. Bei 7 ccm Knallgas und 50 mm Hg zeigte sich eine Lichterscheinung von etwa 70 mm Länge; es waren 13% in Reaktion getreten. Bei 9,5 ccm und 61 mm Hg war die Lichterscheinung 150 mm lang, wobei 30% sich vereinigt hatten; bei 15, 16 und 18 ccm und bei 101, 135 und 144 mm Hg waren die Lichterscheinungen etwa 450, 650 und 850 mm lang. Es vereinigten sich dabei 67, 75 und 90% des Knallgases. Bei dem letzten Versuch war die Lichterscheinung durch den ganzen mit Knallgas erfüllten Raum sichtbar.

Da das explosive Gemisch bei der ersten Explosion nur teilweise in Reaktion getreten war, so mußten in demselben Gemisch noch weitere Explosionen möglich sein, wenn der Druck entsprechend erhöht wurde. Wir konnten in solchen Gemischen bis zu 5 Explosionen hervorrufen. Der Vorgang ist auf die Wirkung der bei der Zündung von Knallgas eintretenden Implosion zurückzuführen. Bei der Erreichung des kritischen Zündungsdruckes werden die an der Funkenstrecke gelegenen Teile des Gasgemisches zur Zündung gebracht; die Zündung wird so lange durch das Gemisch weitergeleitet als der kritische Zündungsdruck in dem Gemisch herrscht. Dieser wird aber nach Eintritt der Explosion sehr schnell unterschritten, weil die Reaktion durch die Wasserbildung eine Volumenabnahme und damit eine Druckverminderung im Gefolge hat. In den ersten Augenblicken der Reaktion wird die Volumenabnahme oder Druckverminderung durch die bei der Reaktion auftretende Wärme ausgeglichen. Infolge der großen Abkühlung an den Rohrwandungen wird die Wärmewirkung aber bald aufgehoben, und es tritt Volumenverminderung, Druckabnahme und damit Unterschreitung des kritischen Zündungsdruckes ein. Damit kommt die Reaktion zum Stillstand, und eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff findet nicht mehr statt. Wird der Druck wieder auf den kritischen Zündungsdruck gesteigert, so tritt dieselbe Erscheinung wieder auf, und der Vorgang kann so oft wiederholt werden, als noch explosibles Gasgemisch vorhanden ist. Je geringer das bei einer Explosion verschwundene Volumen ist, desto näher lag der angewandte Druck dem kritischen Zündungsdruck.

Die Lichterscheinung zeigt sich als eine etwa 2 cm lange Flamme, die das volle Kaliber des Rohres ausfüllt und von der Funkenstrecke ausgeht.

Die Länge der Flamme nimmt beim Fortschreiten durch das Gemisch ständig ab, bis sie ganz verschwindet, ohne das Volumen des Gemisches vollständig durchlaufen zu haben. Die Länge der durchlaufenen Strecke hängt, wie aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, von der Größe des Anfangsdruckes ab. Bei einem Anfangsdruck von 40, 50, 61, 101, 135 und 144 mm Hg wurden

Strecken von 30, 70, 150, 450, 650 und 850 mm durchlaufen, wobei sich 6, 13, 30, 67, 75 und 90% des Knallgases vereinigten. Inwieweit bei diesen Versuchen noch die Temperatur, der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches, die Weite des zum Versuch benutzten Rohres eine Rolle spielt, soll noch untersucht werden.

Den kritischen Zündungsdruck von Knallgas haben wir durch zahlreiche Versuche mit einem Rohre von 12 mm Durchmesser bei 40–50 mm Hg feststellen können. Bei einem Überschuß von Wasserstoff oder Sauerstoff steigt der kritische Zündungsdruck. So wurde bei einem Überschuß von 40% Wasserstoff der Zündungsdruck bei 102 mm Hg und bei einem Überschuß von 68% Wasserstoff bei 196 mm Hg ermittelt.

Über das Verhalten von Gemischen von Wasserstoff und Luft, Leuchtgas, Luft und Sauerstoff, Methan, Luft und Sauerstoff, Kohlenoxyd, Luft und Sauerstoff, Acetylen, Luft und Sauerstoff usw. sowie über den Einfluß von indifferenten Gasen und Substanzen, wie Kohlendioxyd, Stickstoff, Staub werden wir noch berichten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen fassen wir folgendermaßen zusammen:

1. Explosible Gasgemische sind, wenn der Druck unter eine bestimmte Grenze sinkt, nicht mehr zündbar, d. h. die explosiblen Gasgemische haben einen kritischen Zündungsdruck.
2. Mit sinkendem Druck nimmt die Intensität der Explosion ab, d. h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme verringert sich mit abnehmendem Druck.
3. Bei Drucken unterhalb des kritischen Zündungsdruckes tritt langsame und flammenlose Vereinigung ein, wobei die Menge der sich vereinigenden Gase um so größer ist, je näher der Druck an den kritischen Zündungsdruck heranreicht.
4. Der kritische Zündungsdruck steht in Beziehung zur stofflichen Natur der Gase, zum Mischungsverhältnis, zur Feuchtigkeit und zum erteilten Initialimpuls.
5. Eine in einem geschlossenen Raum stattgehabte Explosion schließt nicht die Möglichkeit späterer Explosionen aus, wenn in dem Mischungsverhältnis nachträglich keine Veränderung erfolgt.
6. Die Möglichkeit von Nachexplosionen ist um so größer, je geringer der Druck bei der ersten Explosion war oder je mehr der Druck durch die erste Explosion (Volumerverminderung) herabgesetzt wurde.

[A. 130.]

#### Beiträge zur Gewichtsanalyse XIV<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. am 18./8. 1920.)

#### XVII. Bestimmung der Schwefelsäure neben Calcium.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat verursacht das in der Untersuchungslösung allenfalls enthaltene Calcium die Hauptstörung. Erfolgt nämlich das Fällen aus kochendheißen Lösung, die in 100 ccm 1,0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 5 ccm n.  $\text{HCl}$  enthält, so gelangt ein ausehnlicher Teil der Schwefelsäure als Calciumsulfat zur Abscheidung. So wurden z. B. bei der Anwendung von 50 ccm  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung (4,4559 g im l.) anstatt der berechneten Menge  $\text{BaSO}_4$  (298,45 mg) diese Zahlen erhalten:

In 100 ccm Lösung $\text{CaCl}_2$	Niederschlag getrocknet
0,0 g	296,7 mg
0,1 „	288,3 „
0,3 „	287,4 „
1,0 „	282,1 „

Das Ergebnis ist zufriedenstellend, wenn man das Fällen aus kochendheißen 10%iger Salzsäure vornimmt, wie im Abschnitt I beschrieben wurde, wobei das Mitreißen von  $\text{CaSO}_4$  fast vollkommen verhindert wird, dagegen etwas  $\text{BaCl}_2$  in den Niederschlag gelangt. Dieses Verfahren kann dadurch vereinfacht werden, daß man das Eintrocknen umgehend, nach dem Fällen, die zu saure Flüssigkeit entsprechend verdünnt und das Seihen tags darauf vornimmt, wobei nur eine sehr geringe Menge  $\text{BaSO}_4$  der Bestimmung entgeht. Die neue Ausführungsform der Schwefelsäurebestimmung mit 10%iger Salzsäure gestaltet sich wie folgt:

Die Salzprobe wird mit 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 25 ccm 10%iger Salzsäure gelöst, bis zum Aufkochen erhitzt, dann — ohne daß die

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 u. 214 [1918]; 32, I, 24, 99 u. 122 [1919]; 33, I, 59, 159 u. 162 [1920].