

Ferner äußerte sich das Reichsjustizministerium dahin, daß nach seiner Ansicht die Patentverlängerungsfristen nicht durch die neue Verordnung betroffen würden, so daß also an sich Amerikaner Patentverlängerungen jetzt nicht mehr beanspruchen können, wenn sie nicht die Anträge rechtzeitig gestellt haben. Diese Regelung erscheint unpraktisch, denn wenn die Amerikaner Wert auf Ausdehnung der Patentverlängerungsfristen legen, werden sie schon Mittel und Wege finden, etwa im Friedensvertrage oder sonstwie ihre Wünsche zur Geltung zu bringen, und man erreicht hierdurch eigentlich nichts weiter, als daß die Unsicherheit, ob verlängert wird oder nicht, noch weiter hinausgeschoben wird.

Die Verordnung bestimmt dann noch, daß gewerbliche Schutzrechte, die infolge Nichtvornahme einer Handlung usw. erloschen sind, wieder in Kraft treten, und daß unberührt die Rechte desjenigen bleiben, der vor dem Inkrafttreten des vorgenannten Gesetzes den Gegenstand des betreffenden Schutzrechts in gutem Glauben im Inlande in Benutzung genommen oder die dazu erforderlichen Veranstaltungen getroffen hat. Dieses Vor- und Weiterbenutzungsrecht soll in üblicher Weise für die Bedürfnisse des eigenen Betriebes des Vorbereiters in eigenen oder fremden Werkstätten ausgenutzt und nur zusammen mit dem Betrieb vererbt oder veräußert werden können.

Warenzeichenrechte werden ausdrücklich von der Behandlung ausgeschlossen.

Die Nolan Act und das deutsche Gegenseitigkeitsgesetz sind vernünftige Versuche, die durch den Krieg herbeigeführten Unzuträglichkeiten nach Möglichkeit zu heilen, und es ist nur zu hoffen, daß in beiden Ländern die Anwendung der Gesetze ihrem Zweck entsprechend, in großzügiger Weise erfolgt, und daß nicht, wie wir es in England soeben mit der sophistisch begründeten Unterstellung von Nachkriegspatentanmeldungen mit Prioritäten aus der Kriegszeit unter die Kriegsgesetze einerseits und der überaus bürokratischen und engen Auslegung des Begriffs der „Fristen“ gemäß § 307 des Friedensvertrages in Deutschland andererseits erlebt haben, einzelne Stellen in mißverstandenem nationalen Interesse einer allen Beteiligten zugute kommenden liberalen Regelung dieser Fragen praktisch Schwierigkeiten bereiten. [A. 118.]

Zur Bestimmung des Benzolkohlenwasserstoffgehaltes im Leucht- und Kokereigas.

von E. BERL und K. ANDRESS.

(Eingeg. 30. 5. 1921.)

Bei einer mit Müller in dieser Zeitschrift, S. 125, wiedergegebenen Untersuchung, über die Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe („Benzole“) im Leucht- und Kokereigas, haben wir auch die Paraffinölmethode von Berthold-Bauer angewendet und bei der angewandten Ausführungsform, im Vergleich zu der von uns beschriebenen Kohlenmethode, zu geringe Werte für das Ausbringen an Benzolkohlenwasserstoffen erhalten.

Wir haben zum Zwecke eingehenderen Studiums die Paraffinölmethode mit Hilfe des Gasinterferometers von Haber-Löwe einer genaueren Untersuchung unterworfen, so, wie wir es bei der Benzoladsorption mit aktiver Kohle in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Abhandlung getan haben. Das Ergebnis dieser vergleichenden Untersuchung¹⁾ ist in der Figur wiedergegeben.

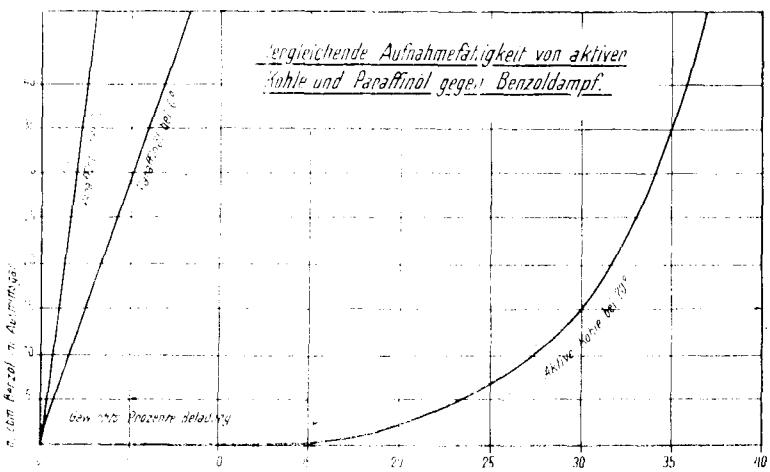


Fig. 1.

¹⁾ Die Werte der bei der Messung der Benzoldampfspannung mit verschiedenen Benzolgehalten beladenen Paraffinlösungen bei 0° und 20° sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Fig. 1 ist auf Grund dieser Angaben gezeichnet. Die Werte für die Benzoldampfspannung über aktiver Kohle sind der demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit entnommen.

Benzol-Tensionen von Benzol-Paraffinölmischungen.

0° C			20° C		
% Benzol	Druck in mm Hg	g/cbm (20°)	% Benzol	Druck in mm Hg	g/cbm (20°)
1,00	1,56	6,6	0,17	0,78	3,0
1,42	2,26	9,6	0,49	1,48	6,3
2,81	3,35	14,3	1,00	3,28	14,0
4,36	4,75	20,2	1,04	3,36	14,3
8,36	9,35	39,9	1,92	6,16	26,2
100	26,5		3,38	10,3	43,9
			5,36	16,8	71,8
			7,21	22,2	94,8
			100	74,6	

Man sieht, daß zwischen der Aufnahmefähigkeit des Paraffinöls für Benzolkohlenwasserstoffe und jener der aktiven Kohle ein ganz durchgreifender Unterschied vorhanden ist. Die Paraffinölabsorption ist ein reines Lösungssphänomen. Der Benzoldampfdruck wird um so stärker herabgesetzt, je geringer der Gehalt des Paraffinöls an Benzolkohlenwasserstoffen ist. Aus der Figur geht hervor, daß die Beladung von Paraffinöl mit Benzolen nur zu einem recht geringen Maße getrieben werden kann. Wird im Durchschnitt der Gehalt des Leucht- oder Kokereigases an Benzolen mit 20 g je Kubikmeter angenommen, so ergibt sich, daß bei auf 0° gekühltem Paraffinöl dessen Beladung für Salze im Maximum auf kaum 3,5 Gewichtsprozente gebracht werden kann, wobei das Austrittsgas den gleichen Benzolgehalt wie das Eintrittsgas aufweist. Die Absorption des Paraffinöls gegenüber Benzolkohlenwasserstoffen hat einen recht großen Temperaturkoeffizienten, so daß schon bei 20°, einer Temperatur, die in der Praxis des Waschverfahrens oft ganz wesentlich überschritten wird, die maximale Beladung nur 1,3 Gewichtsprozente, demnach nur 37% jener bei 0° erreicht. Aus dieser quantitativen Feststellung ergibt sich die selbstverständliche Forderung, die Kühlung des Gases und des umlaufenden Waschöls so intensiv wie möglich zu bewirken.

Da die Absorptionsfähigkeit des Paraffinöls gegenüber Benzolkohlenwasserstoffen fast linear mit dem Gehalt des Gases an Benzolkohlenwasserstoffen steigt, so ergibt sich die zweite, ebenfalls selbstverständliche Forderung, zum Zwecke der möglichst starken Beladung des Paraffinöls mit Benzolen, ein an diesen möglichst reiches Gas zur Absorption zu bringen. In allen Fällen aber ist die Beladungsfähigkeit des Paraffinöls relativ gering, so daß auch bei Anwendung von Wärmeaustauschern, durch die großen Mengen von auf die Abtriebstemperatur der Benzole zu erhitzenden Paraffinöls, ein namhafter Dampfverbrauch statthat.

Wesentlich anders ist die Aufnahmefähigkeit der aktiven Kohle gegenüber Benzol. Hier handelt es sich um einen typischen Adsorptionsvorgang. Aus der Figur ist zu entnehmen, daß bei 20° die Kohle mit ungefähr 10—12 Gewichtsprozenten beladen werden kann, ohne daß das Austrittsgas einen nennenswerten Gehalt an Benzolen enthält. Die maximale Beladung der Kohle beträgt bei dieser Temperatur bei einem Gehalt von 20 g je Kubikmeter 31%. Sie kann durch Hintereinanderschaltung mehrerer Kohlebehälter tatsächlich ohne Benzolverlust im Austrittsgas erreicht werden. (Bei 0° ergibt sich, wie aus unseren Versuchen erhellt, eine maximale Beladung mit 37 Gewichtsprozenten, demnach das 1,2fache wie bei 20°. Der Temperaturkoeffizient der Adsorption von Benzol an aktiver Kohle ist demnach verhältnismäßig klein.) Durch die starke Beladung der Kohle mit Benzolen ergibt sich ein ganz namhafter Vorteil gegenüber dem Paraffinölverfahren dadurch, daß die Apparatur, wie auch Engelhardt (Gas- und Wasserfach 64, 205; 1921) hervorhebt, wesentlich kompakter als bei der Paraffinölwaschung gestaltet werden kann.

Die Paraffinölwaschung ist nur dann einigermaßen mit gutem Ausbringen an Benzolkohlenwasserstoffen auszuführen, wenn mehrere Wäscher hintereinandergeschaltet zur Anwendung kommen. Wird, wie es bei kleineren Werken häufig geschieht, nur ein Wäscher angewendet, und will man, um Dampfkosten zu ersparen, das Paraffinöl einigermaßen mit Benzolen beladen, dann ist ein sehr starker Benzolverlust die Folge. Es steht fest, daß bei den in der Praxis geübten Verfahren von einer vollständigen Auswaschung der Benzole mit Paraffinöl auch nicht annähernd die Rede ist²⁾. Um dieses Ziel, das mit aktiver Kohle leicht erreicht werden kann, zu erreichen, müßte man, will man ökonomisch arbeiten, möglichst gekühlte Gase und gekühltes Waschöl, sowie mehrere große Wäscher anwenden, in denen nach dem Überschwemmungsnetz eine innigste Berührung zwischen auszuwaschendem Gase und Paraffinöl stattfindet. Es muß auch betont werden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit der Benzolkohlenwasserstoffe in Paraffinöl

²⁾ In einem von uns untersuchten Falle wurden in einem großen Werke im Frühjahr 1921 aus Leuchtgas mit einem Gehalte von 20,1 g Benzolen je Kubikmeter mit Waschöl nur 9,6 g/cbm Benzole, also knapp die Hälfte des maximalen Ausbringens, ausgewaschen. Das ist ein besonders schlechter Wascheffekt. Manche Leuchtgasanstalten mögen das Auswaschen im Hinblick auf das Verrostung des Gasverteilungsnetzes absichtlich nicht zu weit treiben. Für Kokereien, wo bezüglich des Auswascheffektes die Verhältnisse etwas günstiger liegen (mehr als 75% des vorhandenen werden auch hier in der Regel nicht ausgebracht) fallen solche Bedenken gänzlich weg.

wesentlich geringer ist, als die Aufnahmefähigkeit der aktiven Kohle gegenüber diesen Dämpfen.

Was nun die Ausführung der Laboratoriumsmethode (vgl. Krieger, diese Zeitschr., S. 199) anbelangt, so darf wohl festgestellt werden, daß die von uns beschriebene Kohlemethode infolge der einfachen Apparatur, der leichten und raschen Durchführbarkeit der Analyse, weiter durch den Vorteil, größere Gasmenge ohne vorherige Abscheidung von Wasserdampf zur Anwendung bringen, die erhaltenen Benzolkohlenwasserstoffe als solche isolieren und weiter untersuchen zu können, wesentlich der Paraffinölmethode überlegen ist. Bei zweckmäßiger Anwendung der Kohlemethode läßt sich das maximale Ausbringen an Benzolkohlenwasserstoffen mit einfacher Apparatur leicht ermitteln, während die Paraffinölmethode ein benzolfreies Austrittsgas nur bei Anwendung großer Paraffinölmengen ergeben kann. Bei der Paraffinölmethode werden die Benzolkohlenwasserstoffe nur durch Wägung bestimmt. Es steht außer Frage, daß hierbei nicht nur Benzole, sondern auch andere von Paraffinöl aus dem Gase herausgelösten Gasbestandteile als Benzole zur Wägung gelangen. Variiert man die Menge und Temperatur des angewandten Waschöls, so erhält man verhältnismäßig stark differierende Werte.

Zusammenfassung

1. Die Benzoldampfspannung von Benzollösungen in Paraffinöl wurde bei 0° und 20° gemessen;

2. Die Dampfspannung von Benzol in Paraffinöl hat einen starken Temperaturkoeffizienten, so daß bei normalen Benzolgehalten von 20 g je Kubikmeter die maximale Aufnahmefähigkeit des Paraffinöls bei 0° mit 3,4 Gewichtsprozenten ungefähr 2,7 mal so groß ist als bei 20° (Aufnahmefähigkeit 1,3 Gewichtsprozenten);

3. Die aktive Kohle läßt sich unter den gleichen Bedingungen bei 20° mit 31 Gewichtsprozenten beladen;

4. Der Temperaturkoeffizient der Benzoladsorption von aktiver Kohle ist relativ gering. Bei 0° nimmt die aktive Kohle das 1,2fache von dem bei 20° auf;

5. Die von uns angegebene Laboratoriumsmethode der Anwendung von aktiver Kohle zur Bestimmung von Benzolen im Leucht- und Kokereigas ist wesentlich einfacher, rascher und zuverlässiger durchzuführen als die Paraffinölmethode und ergibt die vorhandenen Benzolkohlenwasserstoffe als solche, während bei der Paraffinölmethode diese gewöhnlich nur durch Wägung bestimmt werden.

Darmstadt, Technische Hochschule, Laboratorium für technische Chemie und Elektrochemie, Mai 1921. [A. 112.]

Härtebestimmung im Wasser nach Wartha.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 18.5. 1921)

In seinen „Beiträgen zur Wasseruntersuchung“ (diese Zeitschrift 1921, S. 115) bespricht L. W. Winkler eine von ihm erprobte Abänderung der Härtebestimmung nach Wartha, wobei die Erhitzung mit der alkalischen Fällungslösung durch mehr oder weniger langes Stehenlassen der Mischungen ersetzt und dadurch große Vereinfachung erreicht wird.

In der Tat ist diese Art der Ausführung recht empfehlenswert, wie ich aus vielfachen Erfahrungen während meiner früheren zwölfjährigen Tätigkeit auf dem Gebiete der Wasserreinigung versichern kann. Ich habe dabei Gelegenheit gehabt, eine ganze Reihe von Abänderungen an Hunderten von natürlichem Wässern durchzuprobieren und bin schließlich bei einem Verfahren stehengeblieben, welches dem Winklerschen sehr ähnlich ist und einwandfreie Ergebnisse liefert.

150 ccm Untersuchungswasser werden mit 0,1-n. Salzsäure und Methylorange versetzt, bis die rötliche Färbung eingetreten ist. Verbraucht man hierzu mehr als 8 ccm Säure, so empfiehlt es sich, wenigstens für genaue Untersuchungen, die freigewordene Kohlensäure der Bicarbonate durch kräftiges Schütteln und mehrfache Erneuerung der Luft in dem Gefäß zu beseitigen. Man bedient sich hierbei zweckmäßig der Wasserluftpumpe oder einer der bekannten elektrischen Lüftungsvorrichtungen¹⁾, falls Druckluft nicht zur Verfügung steht. (Übrigens kann man die Luft auch durch ein Glasrohr mit dem Munde aussaugen.) Nicht selten wird man dabei beobachten, daß die Färbung wieder abblaßt und noch ein oder sogar mehrere Tropfen Säure zur Nachfärbung erforderlich sind. Der Umschlag in Rosenrot wird dann schärfer und die Erhitzung der „Carbonathärte“ ist auch richtiger.

Die so behandelte Wasserprobe bringt man in einen 250 ccm-Meßkolben, spült mit etwas destilliertem Wasser nach und fügt eine kleine Menge gefülltes Calciumcarbonat („für Analyse“) hinzu, es braucht nur so viel zu sein, daß die Flüssigkeit stark getrübt wird, schätzungsweise 0,03–0,05 g, doch schadet eine etwas größere Menge auch nicht, wenn das Salz vollkommen rein ist. Nachdem man umgeschwenkt hat, setzt man, je nach der Härte des Wassers, die man durch die von Winkler ebenfalls angeführte Vorprobe mit Lauge oder auch mit Oxalsäure leicht erkennt, 25, 50 oder 75 ccm Warthalösung hinzu und füllt zu 250 ccm auf. Nach dem Mischen bleibt der Kolben so lange stehen, bis mindestens die oberen zwei Drittel des

Inhaltes klar geworden sind. Dies ist bei sehr harten Wässern häufig schon nach einer halben Stunde eingetreten, bei mittleren nach einer Stunde, im übrigen hängt es nicht unwesentlich von der Korngröße (und Menge) des Calciumcarbonates ab, sowie ferner davon, daß dieses vor der Warthalösung zugesetzt und verteilt wird. Die Wirkung des Salzes besteht in einer überaus kräftigen Beschleunigung der Ausscheidung des in den Wässern enthaltenen kohlensäuren Kalks, wie ich bereits früher²⁾ mitgeteilt habe. Es entsteht nämlich nicht erst die löslichere amorphe Form, sondern sofort die schwerlösliche und in alkalischer Mischung unlösliche kristallinische; die Zusatzkristalle wachsen und sinken wegen ihrer Vergrößerung schneller zu Boden. Gleichzeitig scheidet sich auch die Magnesia als Hydroxyd ab und trägt noch zur Zusammenballung des Niederschlags bei. Sobald eine Flüssigkeitsschicht klar ist, ist auch die Fällung der Härtebildner vollständig.

Man kann nun mit ein wenig Geschicklichkeit mittels einer 25 ccm- oder 50 ccm-Pipette aus dem Kolben eine klare Probe entnehmen, ohne den Niederschlag aufzurühren, und dadurch wird der von Winkler verwendete Heber entbehrlich. Verschließt man die obere Öffnung der Pipette mit der Zunge, nachdem sie bis über die Marke vollgesaugt ist, und zieht den Kolben darunter heraus, so bleibt der Niederschlag ungestört und man kann nötigenfalls noch ein zweites und drittes Mal ebenso verfahren. Durch die Art des ununterbrochenen Saugens lernt man leicht jeden Rückstoß der Flüssigkeit, der zur Aufwirbelung führen würde, verneiden. Der Rest der Alkalität wird wie gewöhnlich gemessen, doch empfiehlt es sich für genaue Untersuchungen auch hierbei, die freiwerdende Kohlensäure durch Lüftung zu entfernen.

Winkler schlägt vor, besondere Zylinder mit Marke für 200 ccm für die von ihm angegebene Ausführung anzufertigen. Ich halte die Form eines so langen schmalen Gefäßes, wie seine Abbildung es darstellt³⁾, nicht für günstig, erstens wegen der großen Fallhöhe für den Niederschlag und zweitens, weil an den senkrechten Wänden leicht Teilchen hängen bleiben, die sich bei dem Abheben ablösen und mit schwimmen. Wenn überhaupt ein besonderes Gefäß für den Zweck derartiger Untersuchungen hergestellt werden soll — ich erachte es nach meinen Erfahrungen mit gewöhnlichen Meßkolben für unnötig und nur für ein weiteres Anhängsel zu den unzähligen eingebildeten Bedürfnissen unserer „modernen“ Laboratorien — so schlage ich ein Gefäß nach Form der Erlenmeyerkolben vor. In diesen findet der Niederschlag an den Wänden keinen Halt und die Fallhöhe ist nur gering. Ich habe auch vielfach mit solchen Kolben gearbeitet, indem ich die Mischung entweder wog (weil die Marke an gewöhnlichen Erlenmeyerkolben schlecht anzubringen ist) oder ihren Raum durch destilliertes Wasser aus einer Bürette abrundete. Hierbei nimmt man die vorangehende Bestimmung der Carbonathärte gleich in dem Erlenmeyer vor, damit kein Spülwasser nötig ist und ergänzt die verbrauchte Säuremenge mit destilliertem Wasser zu 75, 50 oder 25 ccm, je nachdem man 25, 50 oder 75 ccm Warthalösung verwenden will. Hilfskräfte des Laboratoriums kann man jedoch manchmal ein solches Verfahren nicht anhandgeben, weil sehr leicht Verschen dabei vorkommen.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. med. et phil. E. Sieburg, Privatdozent für Pharmakologie an der Universität Rostock, wurde für die Dauer seiner Zugehörigkeit zum Lehrkörper dieser Universität die Amtsbezeichnung eines außerplanmäßigen a. o. Professors verliehen.

Es wurden berufen: Prof. der Physik Dr. S. Valentiner ist zum Rektor der Bergakademie zu Clausthal vom 1. Oktober d. J. ab gewählt worden; Prof. Dr. Stiasny aus Wien als Leiter des neu errichteten Instituts für Gerbereichemie an die Technische Hochschule Darmstadt; Dr. H. Thirring, der Wiener Universitätsprofessor, auf den Lehrstuhl der theoretischen Physik an der Universität Münster i.W. als Nachfolger Madelungs.

Gestorben sind: Dr. Albert C. Hale in Brooklyn N. Y. am 24. 4. im Alter von 75 Jahren. — Chemiker P. Just im Alter von 56 Jahren in Vohwinkel. — Chemiker A. R. Willis bei der Tariff Commission in Washington.

Umschau.

Neuartige Sicherheitswinden.

Von Ingenieur E. PETER, Chemnitz.

Bei dem durch die ständig steigenden Arbeitslöhne bedingten großen Interesse, die Transportkosten der Waren durch die Beschaffung von wirtschaftlich arbeitenden Hebezeugen möglichst zu verringern, dürfte ein Hinweis auf nachfolgend beschriebene Winden willkommen sein.

Die Vorteile der sog. „Kuka“-Sicherheitswinden D.R.P. und Auslandspatente der Firma Keller & Knappich G.m.b.H., Maschinenfabrik, Augsburg, gegenüber den üblichen Handelsfabrikaten bestehen darin, daß ihr Sicherheitsbremsregler beim Heben und Senken der Last eine selbstdämmende, unbedingt sichere Sperrung des Windwerkes ermöglicht, wenn die Kurbel losgelassen wird bzw. bei Kraftwinden, wenn der Riemen

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., 1906, S. 473.

²⁾ a. a. O., S. 115.

¹⁾ Neuerdings gibt es diese in einer besonders hierfür brauchbaren, pistolenartigen Form.