

Urteere und Urteerrückstände.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und Dr. M. PICARD.

Mitteilung aus dem staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.
(Eingeg. 15./6. 1922.)

Im vorigen Jahre wurden von uns in einem Steinkohlenurteer beträchtliche Mengen Carbonsäuren (12%) aufgefunden¹⁾, die bis dahin als Bestandteil von Steinkohlenteeren nicht nachgewiesen waren. Insgesamt enthielt der Teer 25% saure Bestandteile, so daß also Carbonsäuren und Phenole in etwa gleichen Mengen (48:52%) zugegen waren. Unsere Ergebnisse wurden inzwischen von H. Tropsch einer Nachprüfung unterzogen²⁾; er fand in einem Urteer, der im Drehtrommelapparat von Fischer und Gluud hergestellt war, nur geringfügige Mengen Carbonsäuren und nimmt zur Erklärung des abweichenden Ergebnisses an, der von uns untersuchte Teer sei arm an leichtsiedenden Bestandteilen gewesen. Diese Annahme ist zutreffend. Unser Teer war nicht dünnflüssig, wie der von Tropsch verwendete, im Laboratorium hergestellte Drehtrommelteer, sondern dick, er war von der Bismarckhütte im Betriebe aus oberschlesischer Kohle gewonnen und zeigte folgendes Siedeverhalten:

bis 170°	0,8%
170–230°	6%
230–270°	14%
270–360°	25%
über 360°	24%
Rückstand	25%

Wir haben uns inzwischen noch von anderer Seite, und zwar vom Baroper Walzwerk (Westfalen) und von den Rütgerswerken betriebsmäßig gewonnenen Urteer beschafft; beide enthielten neben Phenolen beträchtliche Mengen Säuren³⁾ (8,4 und 10%). Hiernach können die carbonsäurereichen Teere, vom Standpunkt der Technik aus, wohl nicht als Ausnahmen betrachtet werden. Die Untersuchungsergebnisse finden sich im einzelnen in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Zusammensetzung von Steinkohlenteeren.

Herkunft d. Teeres	Wassergehalt	Unlös. kohlig. Stoffe	Neutr. Teerharze	Säuren		Phenole ⁴⁾	Basen ⁵⁾	Kohlenwasserstoffe u. sonst. Neutralstoffe
				äther-löslich	äther-unlöslich			
	%	%	%	%	%	%	%	%
Baroper Walzwerk	2,2	Spuren	15,8	1,7	6,7	17,7	4,5	51,4
Rütgerswerke	5	0	18	5,5	4,5	24,5	2,5	39

Als charakteristische Eigenschaft der abgeschiedenen Carbonsäuren wurde von uns früher erwähnt, daß die Verseifungszahlen etwa doppelt so groß sind wie die Säurezahlen, es wurde daher mit der Möglichkeit des Vorliegens von Phenolcarbonsäuren gerechnet. Die inzwischen vorgenommenen weiteren Untersuchungen sprechen aber dagegen. Phenolcarbonsäuren bilden bekanntlich beim Destillieren, zumal in Gegenwart von Anilin, Phenole. Diese Reaktion trat nicht ein. Beim Erhitzen der (ätherlöslichen) Säuren mit Piperidin unter Druck auf 180° wurde die Carboxylgruppe zwar abgespalten, das ursprünglich sodalösliche Produkt war aber nach dem Erhitzen selbst in erwärmten Alkalien nicht mehr löslich. Bei Vorliegen von Phenolcarbonsäuren wäre völlige Löslichkeit in Lauge infolge Absättigung des unangegriffenen Phenolhydroxyls zu erwarten gewesen. Man wird hiernach auf Gegenwart von Lactonsäuren schließen. Außerlich gleichen die Carbonsäuren des Steinkohlenteers den Huminsäuren, die nach unseren Erfahrungen ebenfalls neben freien Carboxylgruppen innere Anhydride enthalten. Da nun ferner die ätherlöslichen Säuren des Steinkohlenteers identisch sind mit den entsprechend abscheidbaren Säuren des Buchenholzteers⁶⁾, welche in diesem Teer in reichlicher Menge vorkommen und infolge ihrer Bildung aus Lignin oder Cellulose den Huminsäuren nahestehen dürften, wird man schließen können, daß auch die Carbonsäuren des Steinkohlenteers in Beziehung zu den Huminsäuren stehen.

¹⁾ Angew. Chem. 34, 201 [1921].²⁾ Brennstoffchemie 2, 251 [1921].³⁾ Ein nach Absendung des Manuskriptes untersuchter Drehofenteer der Thyssenschen Werke enthielt 6,5% Carbonsäuren.⁴⁾ Die Phenole waren dickflüssig, während sie bei dem früher untersuchten Teer der Bismarckhütte fest waren.⁵⁾ Die Basen wurden durch Salzsäure ausgezogen, mit Essigsäure werden zu niedrige Werte erhalten.⁶⁾ Angew. Chem. 34, 203 [1921].

Im Anschluß an die Untersuchung der Teere wurden Rückstände der Urteerdestillation auf Zusammensetzung und Brauchbarkeit für Zwecke der Bauindustrie geprüft; diese Rückstände waren teils aus Steinkohlen-, teils aus Braunkohlenteer gewonnen. Die Ermittlung der Zusammensetzung geschah folgendermaßen: 50 g Rückstand wurden zunächst im Soxhlet behufs Abtrennung unlöslicher Stoffe erschöpfend mit Chloroform behandelt; die löslichen Anteile wurden verseift und nach Spitz und Hönig mit Benzin ausgeschüttelt, wobei sich schwerlösliche Teerharze ausschieden. Ein Teil dieser Harze verblieb bei dem unverseifbaren Öl und wurde, wie früher⁷⁾, mit Kieselsäure abgeschieden. Die Seifenlösung wurde auf Carbonsäuren und Phenole verarbeitet. In Tabelle 2 und 3 finden sich die Ergebnisse zusammengestellt. Neben den Urteerrückständen sind vergleichshalber in jedem Falle die entsprechend aus normalem Teer gewonnenen Produkte aufgeführt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung von Steinkohlenteerrückständen.

Art des Rückstandes	Kohlige Stoffe	Neutrale Teerharze			Neutrale Öle	Phenole	Carbonsäuren
		benzol-löslich	chloro-forml löslich	pyridin-löslich			
	%	%	%	%			
Urteerweichpech	1,3	38	20	1	29	4,6	7,4
Normales Weichpech	14,6	41,6	2,3	11,5	28	0,5	0,5
Urteerhartpech	0	32	7	45	14	1,5	0,5

Zu Tabelle 2 (Steinkohlenteerrückstände) ist folgendes zu bemerken: Das Urteerweichpech und das normale Weichpech, die beide von den Rütgerswerken geliefert waren, haben gleiche Konsistenz und fast gleichen Schmelzpunkt (52° gegenüber 49°), in der chemischen Zusammensetzung finden sich aber erhebliche Verschiedenheiten, insbesondere im Gehalt an kohligen Stoffen und Carbonsäuren. Im Urteerpech fehlen kohlige Stoffe fast gänzlich (1,3%), dagegen finden sich 7,4% Carbonsäuren neben 4,6% Phenolen, das normale Weichpech enthält dagegen 14,3% kohlige Anteile und nur 0,5% Säuren.

Das in der Tabelle aufgeführte harte Urteerpech war in entgegenkommender Weise von F. Fischer (Kohlenforschungsinstitut) zur Verfügung gestellt; es war im Drehtrommelapparat gewonnen und enthielt nur ganz geringfügige Mengen (0,5%) Carbonsäuren, was verständlich erscheint, seitdem H. Tropsch nachgewiesen hat, daß der im Drehtrommelapparat erhältliche Urteer fast frei von solchen Säuren ist. Beim Behandeln des Hartpeches mit Chloroform blieben 45% ungelöst. Diese bestanden aber nicht aus kohligen Anteilen, sondern aus pyridinlöslichen Teerharzen.

Tabelle 3.

Zusammensetzung von Braunkohlenteerrückständen.

Art des Rückstandes	Benzolunlösliche Stoffe (Carbole und Carbene)	Asphaltene	Erdölharze	Paraffinhaltiges Neutralöl	Verseifbare Stoffe (Fettsäuren, Oxy-säuren u. Phenole)
	%	%	%	%	%
Urteerweichpech	0	30,3	24,8	37,2	7,1
Normales Weichpech	11	24	11	48	1,8
Rückstand aus Braunkohlenteerharzen	20	36	8,1	26	6

Bezüglich Tabelle 3 (Braunkohlenteerrückstände) ist bemerkenswert, daß sich das untersuchte Urteerpech völlig in Benzol löst. Es ist frei von Carbenen und Carboiden, die in beiden normalen Braunkohlenteerpechen in beträchtlicher Menge (11 und 20%) enthalten und als Zersetzungsprodukte anzusehen sind. Carbonsäuren finden sich nicht nur im Urteerpech, sondern auch in den beiden anderen Proben, was erklärlich ist, da alle Arten von Braunkohlenteer Säuren enthalten.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit asphaltartiger Destillationsrückstände für die Bauindustrie reicht Ermittlung der chemischen Zusammensetzung allein nicht aus, vielmehr ist auch auf die elastischen Eigenschaften Rücksicht zu nehmen. Die hiernach erforderlichen

⁷⁾ Angew. Chem. 31, 118 [1918].

Tabelle 4.
Die elastischen Eigenschaften von Stein- und Braunkohlenteerrückständen.

Art des Rückstandes	Lfd. Nr.	Schmelzpunkt nach Krämer-Sarnow	Weichheit in Penetrometergraden	Zugfestigkeit bei 25° C bestimmt am Michaelis-Zerreißapparat	Biegefestigkeit bei 25° C, bestimmt auf dem Michaelis- schen Biegeapparat mit 50facher Hebelübersetzung
		° C	bei 25° C	in kg/qcm	in kg/qcm
Steinkohlen- teerrückstände	Urteerweichpech	1	52	2,0	4,8
	Normales Weichpech	2	49	3,7	infolge Streckung der Proben nicht bestimmbar
	Urteerhartpech	3	66	1,3	infolge Zerspringens der Proben nicht bestimmbar
	Normales Hartpech	4	über 80	0,9	25,5
Braunkohlen- teerrückstände	Urteerweichpech	5	52	7,8	16,2
	Normales Weichpech	6	31	36,4	infolge zu großer Weichheit nicht bestimmbar
	Urteerhartpech	7	116	1,3	12,1
	Normales Hartpech aus Braunkohlenteerharzen	8	88	4,2	3,4

mechanischen Prüfungen wurden unter Leitung von Herrn Prof. H. Burchartz in der Abteilung für Baumaterialprüfung des Materialprüfungsamtes ausgeführt, sie erstreckten sich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes, des Weichheitsgrades, der Zug- und Biegefestigkeit. Die Weichheitsprüfung erfolgte mit dem Richardsonschen Penetrometer, die Bestimmung der Zugfestigkeit am Michaelisschen Zerreißapparat; für letztere Bestimmung wurden aus den Pechen Achterformen hergestellt, wie sie in der Zementprüfung üblich sind. Zur Ermittlung der Biegefestigkeit wurden prismatische Proben von 10,0 · 2,2 · 2,2 cm gefertigt, auf zwei Stützen in 9 cm Entfernung gelagert und auf dem Michaelisschen Biegeapparat (mit 50facher Hebelübersetzung) durch allmähliche Laststeigerung bis zum Bruch⁹⁾ belastet. Vor dem Versuch lagerten die Proben 30 Minuten in Wasser von 25°. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Aus dieser lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das normale Steinkohlenteerweichpech (laufende Nr. 2) verhält sich, trotz gleichen Schmelzpunktes und Weichheitsgrades, bei der Zugfestigkeits- und Biegefestigkeitsprobe weit günstiger als das weiche Urteerpech; letzteres gibt für die Zugfestigkeit den Wert 4,8, für die Biegefestigkeit 21,8, beim normalen Weichpech sind weit größere Kräfte erforderlich, um Formveränderungen hervorzurufen. Genaue Zahlen ließen sich nicht feststellen, weil die Proben infolge ihrer Elastizität nicht rissen, sondern sich streckten oder durchbogen.

In der gleichen Richtung bewegen sich die Verschiedenheiten beim normalen Hartpech und dem Urteerhartpech, die fast gleiche Penetration (0,9 und 1,3) aufweisen. Das Urteerpech war so spröde, daß die Probekörper bei der Bestimmung der Zug- und Biegefestigkeit zersprangen, beim normalen Hartpech wurden dagegen brauchbare Werte (7,7 und 25,5) erhalten.

Die Steinkohlen-Teerrückstände verhielten sich also bei der Elastizitätsprüfung nicht, wie erwartet wurde, günstiger, sondern erheblich ungünstiger als die normalen Pechen; das ist offenbar so zu erklären, daß bei der Destillation der Urteere die schmierfähigen, Elastizität und Schmiegsamkeit bedingenden Kohlenwasserstoffe sehr weitgehend abgetrieben werden, während gleichzeitig Anreicherung des ungünstig wirkenden Paraffins erfolgt.

Bei den Braunkohlenteerrückständen ließen sich gleichartige Beziehungen wie bei Steinkohlenteerpechen nicht ableiten. Bekanntlich unterscheiden sich normaler Braunkohlenteer und Urteer weit weniger als die beiden Arten Steinkohlenteer, was sich natürlich auch im Verhalten der Teerrückstände widerspiegelt. Ein scharfer Vergleich war außerdem deshalb nicht möglich, weil die wenigen uns zur Verfügung stehenden Rückstände beträchtliche Verschiedenheiten im Schmelzpunkt und Weichheitsgrade aufwiesen.

Neben den Ödestillationsrückständen spielen in der Braunkohlenteerindustrie auch die Säureharzpeche eine gewisse Rolle; sie stehen aber, wie aus der Tabelle hervorgeht, in ihren elastischen Eigenschaften den übrigen Pechen weit nach, die Probe (Nr. 8) verhielt sich sogar ungünstiger, als das weit härtere und höher schmelzende Urteerhartpech (laufende Nr. 7).

[A. 153.]

Die Dauer der Patentverlängerung.

Von Patentanwalt Dr. W. KARSTEN, Berlin.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

(Eingeg. 24./6. 1922.)

Das Gesetz betreffend eine verlängerte Schutzdauer bei Patenten und Gebrauchsmustern vom 27. April 1920 hat zu einer ganzen Reihe von Streitfragen Anlaß gegeben, die zum großen Teil daher rühren, daß das Gesetz seinerzeit in großer Eile fertiggestellt und nicht mit der

nötigen Sorgfalt durchgearbeitet worden ist. Überraschenderweise gehört zu diesen Streitfragen auch diejenige, auf welchen Zeitraum sich die Verlängerung erstreckt, oder genauer gesagt, mit welchem Zeitpunkt die Verlängerung beginnt, während man doch glauben sollte, daß über diese grundlegende Frage das Gesetz eine eindeutige Bestimmung enthalten müßte.

Das Gesetz selbst bestimmt in seinem § 1, daß die Dauer derart verlängert wird, „daß der Zeitraum vom 1. August 1914 bis einschließlich 31. Juli 1919, soweit er in die gesetzliche Dauer fällt, nicht auf sie angerechnet wird“. Bezüglich derjenigen Schutzrechte, die erst in dem erwähnten Zeitraume zu laufen begonnen haben, ist bestimmt, daß bei Patenten der Zeitabschnitt bis zum Beginn des auf den 31. Juli 1919 folgenden nächsten Jahrestages des Anfangs als erstes Patentjahr, bei Gebrauchsmustern der Zeitabschnitt bis zum Beginn des auf den 31. Juli 1919 folgenden dritten Jahrestages des Anfangs als Zeitraum von drei Jahren gilt.

In letzterem Falle entstehen hinsichtlich der Berechnung der Verlängerungen natürlich keine Schwierigkeiten, und ebenso wenig ist dies der Fall, wenn es sich um Schutzrechte handelt, die zu dem Zeitpunkt, wo die Verlängerung ausgesprochen worden ist, noch in Kraft standen, denn bei diesen ist es ganz klar, daß der Zeitraum vom 1. August 1914 bis 31. Juli 1919 einfach nicht in die gesetzliche Dauer eingerechnet wird, sondern diese sich um fünf Jahre verlängert, die an den ursprünglichen Verfalltag anschließen.

Dagegen hat sich bei solchen Schutzrechten, die zu der Zeit, wo die Verlängerung ausgesprochen wurde, bereits erloschen waren, Streit erhoben, und es sind drei Möglichkeiten erörtert worden.

1. Die Verlängerungsfrist beginnt an dem Tage, an dem das Patent sein normales Ende erreicht.
2. Sie beginnt mit dem August 1919.
3. Sie beginnt mit dem Tage der Zustimmung des Verlängerungsbeschlusses.

Die erste Möglichkeit wird allgemein abgelehnt, weil sie zu unerträglichen und dem Sinne des Gesetzes widersprechenden Ergebnissen führen würde. Wäre beispielsweise ein Patent normalerweise am 1. August 1916 abgelaufen, so daß also die nicht anzurechnende Zeit zwei Jahre betrüge, so würde die verlängerte Schutzdauer bei dieser Ansicht am 1. August 1918 zu Ende gegangen sein, sie wäre also ebenfalls in die Kriegszeit gefallen, und die Verlängerung würde den vom Gesetze gewollten Zweck gar nicht erreichen. Soweit ich sehe, vertritt niemand die Richtigkeit dieses Standpunktes, und es ist daher nicht nötig, ihn noch weiter zu erörtern.

Dagegen besteht lebhafter Streit über die Ansichten 2 und 3. Das Patentamt vertritt die Ansicht 2. In der Literatur haben sich meines Wissens nur drei Autoren geäußert, von denen Rudolph (Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht 1921, Seite 29) der Ansicht des Patentamts zustimmt, während A. Seligson (Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht 1920, Seite 143) und Danziger (Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht 1921, Seite 78, 79) die Ansicht 3 vertreten.

Die Frage hat insofern praktische Bedeutung, als der Fall eintreten kann, daß objektiv patentverletzende Handlungen nach dem Zeitpunkt, in dem sie vorgenommen worden sind, nur verfolgt werden können, wenn die Ansicht 3 zutrifft. Es sollen auch tatsächlich bereits mehrere Prozesse anhängig sein, deren Ausgang von der Entscheidung dieser Frage abhängt.

Nach meiner Auffassung kann nur die Ansicht zu 2 zutreffen, während ich die Ansicht von Seligson und Danziger als unhaltbar ansehen muß.

Das Patentamt beschränkt sich in den Verlängerungsbeschlüssen darauf, zu sagen, daß das Schutzrecht „nach Maßgabe des Gesetzes vom 27. April 1920“ verlängert worden ist. Sicher wäre es erwünscht, wenn das Gesetz eine vollständig klare Bestimmung getroffen hätte, so daß das Patentamt sagen könnte, daß die verlängerte Schutzdauer dann und

⁹⁾ Soweit solcher überhaupt herbeigeführt werden konnte.