

Die gefundenen Zahlen bestätigen die vorherigen Ergebnisse. Auffallend ist dabei, daß die Verluste trotz längerem Schütteln nicht wesentlich stiegen, vielmehr scheint ein Gleichgewicht zwischen Harz und Eisen entstanden zu sein. Die Säurezahl stieg auch wesentlich, eine Folge der Polymerisation des Harzes. Ob sich eine wahre Lösung gebildet hat, in Form von harzsaurem Eisen oder in Form von essigsäurem Eisen — da das Harz stets geringe Mengen Essigsäure enthält — ist schwer zu entscheiden oder kann zurzeit noch nicht einwandfrei mitgeteilt werden. Jedenfalls kommt eine mechanische Reibung — wie schon oben erwähnt — nicht in Frage. Man könnte die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß eine Verschlechterung des Öles stets durch Metallkatalyse verursacht wird, welche wiederum durch eine Auflösung des Metalles im Harz erwirkt wird. Warum die aufgelösten Metallmengen in Masse mit verschiedenem Harzgehalt fast alle gleich sind — mit Ausnahme von Eisen, wo gewisse Gesetzmäßigkeiten zu sehen sind — ist auch noch eine weitere Frage. Blei und Kupfer sind elektropositiver als Eisen, folglich ist es leicht möglich, daß die Auflösungs geschwindigkeit und Menge durch die elektrolytische Spannungsreihe bestimmt ist.

Das Wasser ist als ein Oxydationsmittel anzusehen, welches fähig ist, allein schon die Verschlechterung einzuleiten. Wie weit andere Metalle von Harz-Öl-Gemischen angegriffen werden, soll noch weiter untersucht werden, ebenso die Frage, ob die Auflösung ionentheoretisch zu erklären ist.

Nachtrag.

Beim Lesen der Korrekturen der obigen Arbeit, erschien in dieser Zeitschrift ⁷⁾ eine sehr bemerkenswerte Abhandlung von Stäger über Isolieröle. Er behandelt ausführlich die Oxydationserscheinungen, die die elektrische Festigkeit der Isolieröle vermindern. Es wird eine Dauerprobe vorgeschlagen, da die bekannten Prüfungsvorschriften meistens versagen. Vielleicht könnte die obige Arbeit als ein Beitrag zur Kenntnis bei der Beurteilung der Isolieröle dienen. [A. 37.]

Behandlung von sogenannten „Rush cases“

Von Dr. W. WESSEL, holl. Patentanwalt, Arnhem.

(Eingeg. 24. März 1926.)

Mit regem Interesse werden viele Erfinder und Patentanwälte von den interessanten Mitteilungen von Patentanwalt Dr. A. Mestern in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1926 (5) Seite 151 ff. Kenntnis genommen haben. Ich erlaube mir jedoch eine kleine Bemerkung, da m. E. auf Seite 153 ein kleiner Irrtum unterlaufen ist. An genannter Stelle heißt es:

Während der vorzeitige Druck der im englischen Sinne bekannt gemachten (published) Anmeldung offensichtlich die Erteilung eines gültigen amerikanischen Patentes verhindert, ist dies bei einer deutschen veröffentlichten Anmeldung (laid open to public inspection) nicht der Fall.

Obschon ich bereits der Meinung war, daß nur erteilte Patente und nicht gedruckte Patente oder nicht gedruckte Patentanmeldungen bei nach zwölf Monaten nach der ersten Anmeldung in Amerika eingereichten Anmeldungen in Betracht kamen, habe ich bei einem bekannten amerikanischen Patentanwalt nähere Auskunft eingeholt. Aus dieser geht hervor, daß Dr. K. Michaelis in „Praktisches Handbuch des amerikanischen Patentrechts“ Seiten 94—95 die Sachlage richtig umschreibt:

⁷⁾ Z. ang. Ch. 39, 308 [1926].

... wer mehr als ein Jahr nach der Anmeldung von Patenten im Ausland verstreichen läßt, bevor er in Amerika anmeldet, kann hier ein Patent nur noch erhalten, wenn keine der vor mehr als einem Jahr eingereichten Anmeldungen bereits zum Patent gediehen ist.

Nicht die Bekanntmachung der Erfindung in irgend einer Druckschrift, sondern die wirkliche Erteilung des Patentes darf nicht vor der Erteilung (issue) des amerikanischen Patentes stattfinden.

Der amerikanische Patentanwalt schrieb mir:

The printing of the specification in England does not in any way affect the status of the U.S. case The English case does not become a patent until the sealing is effected, and so long as the U.S. patent issues before the date of sealing of the corresponding British Patent, the U.S. case is perfectly valid.

Auch in Holland werden die Anmeldungen bereits bei Auslegung gedruckt, doch die Erteilung findet, falls keine Einsprüche erhoben werden, erst vier Monate nach Bekanntmachung statt. Auch die gedruckten holländischen Anmeldungen sind an sich dem amerikanischen Patente nicht patenthindernd, falls die Erteilung des holländischen Patentes nur nicht vor „issuance“ des amerikanischen stattfindet.

Übrigens schließe ich mich dem Schlußsatze, daß es sich empfiehlt, wenn möglich auf eine Anwendung der Rule 63 f ganz zu verzichten, völlig an. [A. 62.]

Über chinesisches Holzöl.

Entgegnung an Herrn Ad. Grün, Schreckenstein.

Von W. NAGEL und J. GRÜSS.

(Eingeg. 20. März 1926.)

Zu den Ausführungen des Herrn Ad. Grün ¹⁾ ist sachlich folgendes zu bemerken.

In unserer Arbeit schrieben wir, daß es nicht angängig sei, im Hinblick auf das Gerinnen des Holzöls die Abscheidung von Eläostearinsäureglycerid und das Festwerden durch Erhitzen zu trennen — weil nämlich, wie bekannt, das α -Glycerid in die β -Form übergeht, diese noch unterhalb der Gerinnungstemperatur schmilzt und sich polymerisiert.

Wir schrieben ferner, daß es nicht richtig sein könne, festgewordenes Holzöl ohne weiteres als Polymerisationsprodukt zu bezeichnen — weil es nämlich auch als Aggregationsprodukt aufgefaßt werden kann.

Wir legten unserer Untersuchung die bisher gültige Formel der Eläostearinsäure zugrunde — weil sie nämlich bisher als einwandfrei galt. Sie stützt sich auf den Ozonidabbau durch Majima und v. Schapring. Die Methode galt bisher als der exakteste Nachweis für die Lage von Doppelbindungen. Die Gründe von Boeseken und Ravenswaay haben ihre Berechtigung, aber die bisherigen nicht minder. Selbst wenn man die Formel der Eläostearinsäure ändert, bleibt das Holzölproblem davon unberührt. Es heißt präzise gefaßt: Wie erklärt es sich, daß das flüssige Polymerisat ohne Veränderung seines Sättigungscharakters durch Erhitzen oder die Einwirkung chemischer Agenzien reversibel in festen Zustand übergeführt werden kann. [A. 63].

Erwiderung auf die Entgegnung der Herren Dr. Nagel und Dr. Grüss.

Von AD. GRÜN.

(Eingeg. 25. März 1926.)

1. Die Konstitution einer ungesättigten Säure wird, abgesehen von der Struktur der Kohlenstoffkette, charakterisiert durch Zahl und Lage der Doppelbindungen.

2. Im vorliegenden Falle handelt es sich vor allem um die Zahl der Doppelbindungen, nämlich darum, ob die Eläostearinsäuren zwei oder drei Doppelbindungen enthalten.

¹⁾ Z. ang. Ch. 59, 381 [1926].

3. Nach den Ergebnissen der Untersuchung von Böesen und Ravenswaay, die ich mit Herrn Dr. Manca durch quantitative Bestimmung der Hydrierzahlen bestätigte, enthalten die beiden Elaiostearinsäuren drei Doppelbindungen. Die bisher für die Auffassung der Elaiostearinsäuren als zweifach-ungesättigte Verbindungen angeführten Gründe können deshalb unmöglich „nicht minder“ berechtigt sein.

4. Durch die Erkenntnis, daß die Elaiostearinsäuren dreifach-ungesättigte Verbindungen sind, wird das Holzölproblem sehr wesentlich berührt.

5. Obwohl die Elaiostearinsäuren drei Doppelbindungen enthalten, addieren sie bekanntlich nur vier Atome Halogen. Die Jodzahl gibt folglich keinen Aufschluß, ob ein aus Holzöl dargestelltes Produkt noch dreifach-ungesättigte Verbindungen oder infolge partieller Sättigung nur mehr zweifach-ungesättigte Verbindungen enthält. Die Frage, „wie erklärt es sich, daß das flüssige Polymerisat ohne Veränderung seines Sättigungscharakters ... in festen Zustand übergeführt werden kann“, ist deshalb zurückzustellen, bis durch quantitative Hydrierung die Vorfrage geklärt ist, ob tatsächlich keine Veränderung des „Sättigungscharakters“ erfolgt. [A. 64.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Nebenprodukte, Acetylen.

Düsseldorfer Apparate- und Metallwarenfabrik G. m. b. H., Düsseldorf. Vorrichtung zur Acetylenherzeugung unter Druck mit Zuhilfenahme eines besonderen Druckgases, dad. gek., daß ein zwischen dem Gasraum des Entwicklers und dem Druckraum des besonders zugeleiteten Gases angebrachtes Ventil von zwei verschieden großen Membranen oder Kolben gesteuert wird, deren größere Fläche vom Acetylen und deren kleinere Fläche von dem besonderen Druckgas gesteuert wird, so daß beim Nachlassen des Acetylendruckes durch Öffnung des Ventils Druckgas in den Druckraum über dem Absperrwasser tritt, beim Steigen des Acetylendruckes sich aber das Ventil schließt, wodurch der Druck des besonderen Gases vom Sperrwasser abgehalten wird. — Die Vorrichtung hat den Vorteil, daß der erzeugte Druck selbsttätig die Gasentwicklung dem Verbrauche entsprechend genau regelt, so daß bei hoher Gasentnahme eine stärkere Entwicklung und bei niedriger Gasentnahme eine geringere Entwicklung sich von selbst einstellt. Zeichn. (D. R. P. 420 750, Kl. 26 b, Gr. 44, vom 2. 6. 1921, ausg. 30. 10. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1084.) dn.

Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee. Verfahren zur Verschmelzung und Vergasung von Ölschiefer unter nachträglichem Heizstoffzusatz, 1. dad. gek., daß der Zusatzbrennstoff zwischen Schmelzone und Verbrennungszone eingeführt wird. — 2. dad. gek., daß das Schmelgut, bevor es in die Verbrennungszone gelangt, für sich gekühlt wird. — 3. Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens, gek. durch einen Schmelofen, in dem das Schmelgut erst verschmolzt und dann gekühlt wird, während in dem Verbrennungssofen das gekühlte Schmelgut nach Zusatz neuen Brennstoffes ausgebrannt und vergast wird. — Besonders bei großen Öfen werden leicht einzelne Stellen zu heiß, während andere viel zu kalt bleiben, und die heiß gewordenen Stellen wirken dann kaminartig, so daß die Zonen — Kühlzone, Ausbrennzone, Verbrennungszone, Schmelzone — fast zusammenfallen und eine erhebliche Störung des Betriebes eintreten muß, weil der Zwischenraum zwischen Ausbrennzone und Schmelzone zu gering ist. Durch Einführen von Brennstoff zwischen Brenn- und Schmelzone werden diese Nachteile beseitigt. Zeichn. (D. R. P. 421 085, Kl. 10 a, Gr. 30, vom 15. 9. 1923, ausg. 5. 11. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1086.) dn.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Erfinder: Friedrich Reinhardt, Hennigsdorf. Verfahren zur Nutzharmachung der Abgase von Gaskraftmaschinen zur Destillation von Brennstoffen, dad. gek., daß die Abgase einer Schmelgas-kraftmaschine zur Außenbeheizung einer Retorte benutzt werden, in der das Schmelgas erzeugt wird. — Das Verfahren bietet wesentliche Vorteile. Bekanntlich ist das Schmelverfahren ein Tieftemperaturverfahren, d. h. es bedarf zu seiner Durchführung einer Temperatur von etwa 300–500°. Da nun die Abgase der Kraftmaschine gerade diese Temperatur aufweisen, so eignen sie sich vorzüglich zur Beheizung einer Schmelztrommel, wodurch an Aufwendung besonderer Heizstoffe gespart und die Schmelzung bei einer, die bei Feuerungen unvermeidlichen Strahlungsverluste vermindern, genügend tiefen Temperatur durchgeführt wird. Es ist nur nötig, bei Einleitung des Verfahrens von außen her eine gewisse Wärme-

menge zuzuführen; zu diesem Zweck ist eine Hilfsfeuerung vorzusehen, die aber, sobald die Maschine in Gang gesetzt ist, abgeschaltet werden kann. Zeichn. (D. R. P. 421 202, Kl. 10 a, Gr. 22, vom 8. 1. 1921, ausg. 7. 11. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1090.) dn.

Hermann Hillebrand, Friedrichshagen. Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Wassergaserzeugung, bei

welchem die zur Wassergasbildung erforderliche Wärmemenge durch einen den Gaserzeuger und einen Erhitzer durchlaufenden Gasstrom zugeführt wird, 1. dad. gek., daß der Gasstrom nach Abgabe der Reaktionswärme und vor Beginn der Wiedererhitzung einer Abkühlung unterzogen wird. — 2. dad. gek., daß die dem Gaskreisstrom nach Abgabe der Reaktionswärme noch innewohnende fühlbare Wärme zur Verdampfung des für die Wassergasbildung erforderlichen Wassers ausgenutzt wird, wobei der Gaskreisstrom den erzeugten Dampf aufnimmt. — 3. dad. gek., daß der zur Durchführung des Wassergasverfahrens nicht erforderliche Teil der Feuchtigkeit des Brennstoffes vor der Wiedererhitzung des Gaskreisstromes ausgeschieden wird. — 4. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens, dad. gek., daß vor und hinter dem Wassergaserzeuger (16) je eine Wärmeaustauschvorrichtung (19 und 12) angeordnet ist und daß in der letzteren (12) der Gaskreisstrom (17) die Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme an einen zweiten, davon getrennten Gaskreisstrom (11) abgibt. — 5. dad. gek., daß der Vorrichtung noch ein Brennstoffvortrockner vorgeschaltet ist, dem die Trockenwärme durch einen dritten getrennten Gaskreisstrom (3) zugeführt wird, der in einer dritten Wärmeaustauschvorrichtung (8) erhitzt wird. — Durch das Verfahren wird es möglich, die Endtemperatur der Wassergasbildung beliebig hoch zu halten, so daß diese ununterbrochen mit dem günstigsten Wirkungsgrad vor sich gehen kann, und dabei doch dem Erhitzer das Gas unterhalb der günstigsten Abzugstemperatur der Heizgase zuzuführen und so auch bei der Erhitzung mit dem günstigsten Wirkungsgrad zu arbeiten. (D. R. P. 422 999, Kl. 24 e, Gr. 1, vom 28. 1. 1922, ausg. 17. 12. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1750.) dn.

Dr.-Ing. Fritz Landsberg, Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Vortrocknung und Vorentgasung des dem Gaserzeuger zugeführten Brennstoffes mittels heißen Gases, dad. gek., daß ein kleiner Teil der Gase aus der Trockenzone im Gleichstrom mit dem Brennstoff in die Schmelzone abgeführt wird, während der übrige Teil nach oben abströmt. — Nach der Erfindung wird der Heizgasstrom, der zur Aufnahme des Wasserdampfes durch den Brennstoff in der Trockenschicht geleitet wird, in der Weise als Abschluß benutzt, daß er gegen die Schmelzgase durch einen geringen Teilstrom einen Stopfen bildet, unter Zulassung einer geringen Verdünnung des Schmelzgases. (D. R. P. 423 350, Kl. 24 e, Gr. 4, vom 30. 4. 1919, ausg. 30. 12. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1748.) dn.

