

im gleichen Zeitraum der Kraftwagenverkehr erhalten hat. Dieses Bild ist aber nicht erschöpfend, denn der Rohkautschuk ist zwar die hauptsächlichste, keineswegs aber die einzige Quelle der zur Verarbeitung gelangenden Kautschuksubstanz. Neben dem Rohkautschuk wird Kautschuksubstanz, welche den Kreislauf vom Rohkautschuk bis zur verbrauchten Kautschukware bereits durchlaufen hat, in einem Umfange der Kautschukwirtschaft nutzbar gemacht, von dem der Fernerstehende sich keine zutreffende Vorstellung zu machen pflegt. Die Vorurteile, die vorwiegend in Verbraucher-, aber auch in Erzeugerkreisen, insbesondere auf dem europäischen Kontinent und vor allem in Deutschland, gegen den sogenannten „regenerierten“ Kautschuk bestanden haben und noch immer herrschen, bringen es mit sich, daß statistische Zahlen nur für den amerikanischen Verbrauch und auch da nur für einen Zeitraum von etwa 5—6 Jahren vorhanden sind. Bereits im Jahre 1919 wurden allein in den Vereinigten Staaten von Amerika etwa 70000 t Kautschukregenerate verarbeitet, eine Menge, die sich im Jahre 1926 mehr als verdoppelt hat. Der gegenwärtige Weltverbrauch an Kautschukregeneraten ist auf mehr als 200 000 t im Jahr zu schätzen, so daß bei einem durchschnittlichen Kautschukgehalt von etwa 60 % sich ein Weltverbrauch von 120 000 t Kautschuk in Form von Kautschukregenerat ergibt. Die Menge des Kautschuks also, die aus Regeneraten stammt und der Wiederverarbeitung im Jahre 1926 zugeführt wurde, ist annähernd ebenso groß, wie der gesamte Weltverbrauch an Kautschuk im Jahre 1915. Trotz aller Vorurteile haben also die Kautschukregenerate für die Kautschukwirtschaft eine ausschlaggebende Bedeutung gewonnen, die auch dann unverändert bestehen bleiben würde, wenn, was wenig wahrscheinlich ist, die Kautschukpreise wesentlich unter die gegenwärtige Grenze sich senkten.

Im Gegensatz zu der Entwicklung der Kautschukerzeugung und des Weltverbrauchs hat die Kautschuktechnik als solche im Verlauf der letzt vergangenen Jahrzehnte einen ruhigen Verlauf genommen. Die Verfahren zur Herstellung der Kautschukmischung, der Formgebung und der Vulkanisation sind in ihren Grundzügen die gleichen geblieben. Einen gewissen Einfluß auf die Entwicklung der Kautschuktechnik hat der Plantagenbau dadurch ausgeübt, daß der Waschprozeß, in früheren Jahrzehnten eine unbequeme und bedeutungsvolle Vorarbeit bei der Herstellung von Kautschukwaren, an die Erzeugungsstätten des Rohkautschuks verlegt worden ist. Der Plantagenbau liefert den Rohkautschuk in einer sehr reinen Form, welche die unmittelbare Verarbeitung zuläßt. Wildkautschuk muß noch immer dem Waschprozeß unterzogen werden, spielt aber, wie die oben angeführten Zahlen zeigen, im Vergleich zur gesamten verarbeiteten Kautschukmenge keine wesentliche Rolle mehr.

Als eine Umwälzung der Kautschuktechnik kann man dagegen in gewissem Sinne die Einführung der sogenannten Vulkanisationsbeschleuniger auffassen. Die Beobachtung, daß bestimmte anorganische Stoffe, insbesondere Bleioxyd, Magnesiumoxyd und Zinkoxyd einen merkbaren Einfluß auf den Verlauf der Vulkanisation und auf die Eigenschaften der gewonnenen Vulkanisate ausüben, liegt weit zurück, doch erst die eingehenden Arbeiten, welche von Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken auf dem Gebiet der Kautschuk-synthese ausgeführt wurden, führten mittelbar zu der Feststellung, daß gewisse organische Verbindungen einen so starken Einfluß auf den Verlauf des Vulkanisationsprozesses ausüben, daß gleiche Vulkanisationswirkungen

sowohl in wesentlich kürzerer Zeit, als auch bei erheblich niedrigeren Temperaturen herbeigeführt werden können. Hierdurch werden aber, abgesehen von anderen technischen Vorteilen, die Herstellungskosten der Kautschukwaren in vielen Fällen herabgesetzt.

Das Gebiet der Herstellung organischer Vulkanisationsbeschleuniger ist in den vergangenen Jahrzehnten insbesondere von amerikanischen Chemikern nach allen Richtungen hin durchforscht worden, mit dem Ergebnis, daß die mannigfachsten organischen Verbindungen sich als starke Vulkanisationsbeschleuniger erwiesen haben. In Deutschland haben die Patente der Elberfelder Farbenfabriken die Betätigung auf diesem Gebiete stark eingeeengt. Der Ruhm, organische Beschleuniger zuerst in die Kautschuktechnik eingeführt zu haben, wird zuweilen von amerikanischen Forschern in Anspruch genommen. Es kann dahingestellt bleiben, ob diesen Ansprüchen ein berechtigter Kern zugrunde liegt. Das Verdienst, zuerst auf die Bedeutung der Anwendung organischer Beschleuniger hingewiesen und der Industrie brauchbare Beschleuniger zur Verfügung gestellt zu haben, kann den Elberfelder Farbenfabriken in keinem Falle streitig gemacht werden.

Es ist schwer, vorauszusagen, ob die kommenden Jahrzehnte eine gleich stürmische Entwicklung der Kautschukwirtschaft bringen werden wie die vergangenen. Die Bedeutung des Kautschuks für die Kraftwagenbereifung dürfte kaum mit der gleichen Schnelligkeit den Weltverbrauch in die Höhe treiben. Dagegen darf man es als wahrscheinlich ansehen, daß der Kautschuk, der durch keinen anderen Rohstoff ersetzt werden kann, seinerseits aber in einem sehr ausgedehnten Maße an die Stelle anderer Rohstoffe zu treten vermag, sich neue Verwendungsgebiete in einem Umfange erschließen wird, daß der Weltverbrauch sich auch künftig um ein Vielfaches der gegenwärtigen Menge erhöht. Man darf deshalb auf dem Gebiete des Kautschuks auch in den kommenden Jahrzehnten auf Überraschungen gefaßt sein.

[A. 314.]

## Untersuchungen über das Braunsteinelement

von K. ARNDT, H. WALTER und E. ZENDER, Charlottenburg.

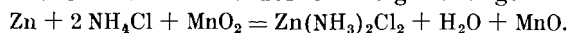
(Eingeg. 2. Okt. 1926.)

Bei der Fabrikation der galvanischen Elemente, welche für das Fernsprechwesen, die Kleinbeleuchtung und neuerdings in gewaltigen Mengen für Radio-batterien dienen, wird um einen Stab aus gut leitender Kunstkohle ein feingepulvertes Gemisch aus Braunstein und Graphit gepreßt, in Gaze gewickelt und mit einem Faden umschnürt. Diese „Puppe“ wird in einen Zinkbecher gesetzt, welcher den anderen, den negativen Pol des Elementes bildet. Als Elektrolyt dient eine fast gesättigte Chlorammoniumlösung, der als Verdickungsmittel Mehl zugesetzt ist. Schätzungsweise werden jährlich mehrere Hundert Millionen Braunsteinelemente hergestellt. Berlin ist ein Hauptort dieser Fabrikation.

Diese auf viele größere und kleine Betriebe verteilte Industrie krankt daran, daß der Prozentsatz an Ausschuß auch bei sorgfältigem Betriebe nicht gering ist. Viele Batterien gehen vorzeitig zugrunde, lange bevor der in ihnen aufgespeicherte Energievorrat erschöpft ist; öffnet man sie, so erblickt man in den schadhafte Zinkbechern Löcher, aus denen der salbenartige Elektrolyt herausgequollen ist, so daß Kurzschluß zwischen benachbarten Elementen entstand. Oft läßt sich die genaue Ursache

für die Zerstörung nicht angeben. Über die wesentlichen Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe herrscht leider eine gewisse Unsicherheit, und über die chemischen Vorgänge im Elemente, welche die Stromlieferung bedingen, herrscht auch noch nicht völlige Klarheit.

Auf den ersten Blick scheint die Sachlage ziemlich einfach zu sein. Bei Stromentnahme gehen am Zinkpol Zinkionen in die Lösung, am Kohlepol werden  $\text{NH}_4$ -Ionen entladen; sie zerfallen in Ammoniak und Wasserstoff; der Wasserstoff wird durch das Mangandioxyd des Braunsteins oxydiert. Bei näherer Betrachtung fand man, daß Ammoniak und Zinkchlorid die komplexe Verbindung  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bilden, die sich auf der Puppe abscheidet. So kam man zu der Umsatzgleichung:



Bei der genauen Untersuchung ergeben sich aber mehrere Widersprüche.

Nach dem Faradayschen Gesetze läßt sich berechnen, welche Gewichtsmengen der beteiligten Stoffe zur Lieferung einer bestimmten Strommenge benötigt werden. Für 96 500 Amperesekunden oder 26,8 Amperestunden wird nämlich 1 Grammäquivalent umgesetzt, also bei der obigen Gleichung 33,7 g Zink, 53,5 g Ammoniumchlorid und 43,6 g Mangandioxyd. 1 Ampere Stunde würde also  $1\frac{1}{4}$  g Zink, rund 2 g Ammonchlorid und 1,6 g Mangandioxyd brauchen.

Die kleinen Elemente, welche wir bei unseren Untersuchungen verwendeten, enthalten rund 8 ccm Elektrolyt — 2 ccm davon in den Poren der Puppe — mit rund 2 g Ammonchlorid; der Zinkbecher wiegt 3 g, und an Mangandioxyd sind in der Puppe durchschnittlich 8–9 g vorhanden. Jene 2 g Ammonchlorid genügen für 1 Ampere Stunde, während der Vorrat an Zink und an Mangandioxyd viel reichlicher bemessen ist.

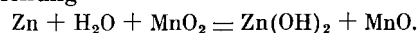
Die Strommenge, welche man einer Batterie entnehmen kann, bis ihre Klemmenspannung auf die zulässige untere Grenze sinkt, ist je nach der Stromstärke verschieden. Bei ununterbrochener Entladung mit einer konstanten Stromstärke von 0,2 Ampere bis auf 0,5 Volt herab, gaben unsere kleinen Elemente höchstens  $\frac{3}{4}$  Ampere Stunden; mutet man ihnen aber nur 10 Milliampere zu, so leisten sie viel mehr, zumal wenn man Ruhepausen einschaltet. Z. B. lieferten eine Anzahl Anodenbatterien, welche täglich 3 Stunden mit 10 Milliampere entladen wurden, etwa 1,25 Ampere Stunden; sie hätten noch mehr geliefert, wenn nicht ein Teil ihrer Becher zerfressen worden wäre. Eine kleine Taschenlampenbatterie ergab einmal sogar 2,78 Ampere Stunden in fast 13 tägiger ununterbrochener Entladung; dann war das Zink fast ganz verzehrt und die Spannung stürzte von 0,57 auf 0,24 Volt ab. Diese Batterie lieferte also fast dreimal soviel Ampere Stunden, als ihr Vorrat an Chlorammonium erlaubte<sup>1)</sup>. Aufschluß gab uns die chemische Analyse. Wir verfolgten den Gang der Entladung an selbstgebaute Elementen durch die Bestimmung des entstandenen Ammoniaks. Um auch als Gas entweichendes Ammoniak zu fassen, schlossen wir ein Element (ohne Mehl hergestellt) in ein Glasgefäß ein und leiteten einen langsamen Luftstrom darüber. Das bei der Entladung gebildete Ammoniak finden wir dann 1. in dem Luftstrom, 2. in dem Elektrolyten, 3. in der Puppe, 4. im ausgeschiedenen Zinkammoniakchlorid gebunden. Dieses Komplexsalz schied sich im Innern der Puppe nicht ab, weil hier freies Ammoniak im Überschuß war, welches

dieses Salz auflöst. Dagegen fanden wir Zinkhydroxyd<sup>2)</sup>. Die folgende Tabelle zeigt, wie sich die Ammoniakmengen verteilen und wie sie sich im Verlaufe der Entladung ändern.

Entstandenes Ammoniak in Prozent der berechneten Menge.

Ge- liefert. ASt	Luft- strom %	Elektrolyt %	Puppe %	Kristalle %	Summe %	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ %
0,2	0,3	56,2	35,3	—	91,8	9,9
0,4	1,7	50,0	27,9	5,6	85,2	14,5
0,6	2,0	45,3	24,2	8,3	79,8	18,2

Man sieht, wie bei längerer Entladung bedeutend weniger Ammoniak entsteht, als sich nach der Gleichung berechnet, daß dagegen Zinkhydroxyd auftritt. Setzt man von vornherein dem Elektrolyten Zinkchlorid zu, wie es üblich ist, so entsteht mehr Zinkhydroxyd und weniger Ammoniak; bei Zusatz von 12,8%  $\text{ZnCl}_2$  bekamen wir schon nach 0,4 Ampere Stunden nur insgesamt 69,5%  $\text{NH}_3$ . Es werden also neben Ammoniumionen auch Zinkionen an der positiven Elektrode entladen und oxydiert. Neben die obige Umsatzgleichung tritt also die zweite Gleichung



Weil durch die Entladung immer neue Zinkionen in den Elektrolyten gebracht werden, so kann dieser Vorgang sehr lange laufen; Zink und Mangandioxyd sind ja reichlich vorhanden. Je mehr sich dabei das Verhältnis zwischen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  im Elektrolyten zuungunsten des Chlorammoniums verschiebt, um so mehr tritt dieser zweite Vorgang, die Bildung von Zinkhydroxyd, in den Vordergrund. Während bei der Bildung des Zinkammoniakchlorides Wasser frei wird, verbraucht die Zinkhydroxydbildung Wasser. Jene Abscheidung ist kristallinisch, diese bildet einen Schlamm, der die Poren der Puppe verstopft; beide erhöhen den inneren Widerstand des Elementes von anfänglich 0,2–0,3 auf 1–2 Ohm und drücken die nutzbare Spannung herab.

Man könnte nun auf Grund der obigen Gleichungen annehmen, daß der Zinkchloridzusatz zum Elektrolyten den Hauptzweck hat, die Leistung des Elementes zu erhöhen. Andere Begründungen sind, das Zinkchlorid vermindere den Angriff des Zinkes, indem es der Lösungstension des Zinks entgegenwirkt; es verhindere ferner das Austrocknen des Elektrolyten, weil es hygroskopisch ist. Der wesentliche Vorteil liegt aber in anderer Richtung, nämlich auf kolloidchemischem Gebiete. Die Gelbildung, welche beim Erwärmen auf etwas über 60°, beim „Verkochen“ der Elemente, eintritt, wird durch die Gegenwart der Zinkionen erleichtert; bekanntlich befördern mehrwertige Ionen das Koagulieren in stärkerem Maße als einwertige Ionen. Bei unsern Versuchen fanden wir die Geschwindigkeit, mit welcher der Elektrolyt erstarrte, durch das Zinkchlorid verdoppelt bis verdreifacht. Beim rascheren Gerinnen erhält man besser eine sich gleichmäßig an die Zinkwand und die Puppe schmiegende Gallerte ohne Klumpen und Flüssigkeitsreste.

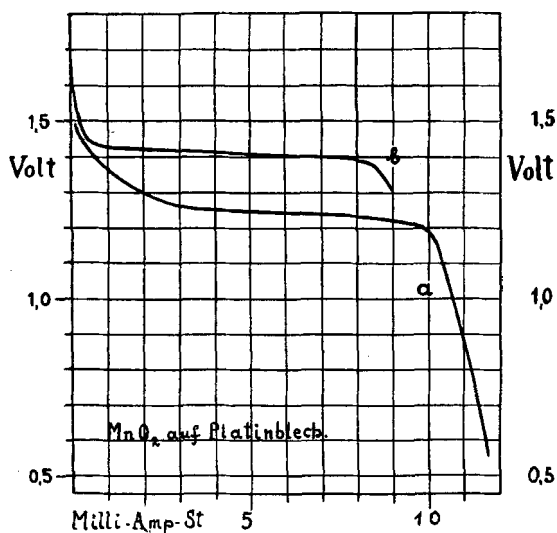
An den beiden Gleichungen ist aber noch einiges zu bemängeln. Ist es sicher, daß aller Wasserstoff, der beim Zerfall der  $\text{NH}_4$ -Ionen entsteht, oxydiert wird? Tritt nicht, wie vielfach behauptet wird, auch Wasserstoffgas auf? Wir haben diese Frage durch Gasanalyse zu beantworten gesucht. Bei Elementen mit nicht ver-

<sup>1)</sup> Man könnte einwenden, daß der Puppenmasse oft etwas fester Salmiak beigemischt wird. Diese Mengen sind aber viel zu klein, als daß sie jenen gewaltigen Unterschied erklärten.

<sup>2)</sup> Durch Rückzersetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ist das Zinkhydroxyd wohl nicht entstanden; denn als wir jene Verbindung 1 Std. lang mit Wasser schüttelten, waren nur 1,5% davon zerlegt.

dicktem Elektrolyten konnten wir auch bei hoher Stromentnahme das Auftreten erheblicher Wasserstoffmengen nicht bemerken<sup>3)</sup>. Durch das Mangandioxyd wird also der Wasserstoff praktisch vollständig zu Wasser verbrannt.

Wozu wird aber das Mangandioxyd reduziert? Zu  $\text{MnO}$ , wie oben angenommen wurde, oder zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , wie der Erfinder des Braunsteinelementes Leclanché annahm, oder zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , wie Aletter glaubt? Die Entladungskurve des Braunsteinelementes



gibt auf diese Frage keine Antwort, sie zeigt keinen Knick, der auf einen bestimmten für das Potential maßgebenden Vorgang am positiven Pol schließen ließe. — Das Potential des Zinkpols stellt sich bald nach Beginn der Entladung auf einen konstanten Wert ein (1,1 Volt gegen die Normalkalomelektrode). — Wir kamen zum Ziele, indem wir das Verhalten einer sehr dünnen Schicht Mangandioxyd untersuchten, die wir auf einem mattierten Platinblech elektrolytisch niederschlugen. Mit einem Niederschlag von 84 mg  $\text{MnO}_2$  auf der Fläche von  $3 \times 4 \text{ cm}$  bekamen wir bei 10 Milliampere die Spannungskurve a (Figur). Als wir noch weiter in der Richtung auf Mikroelektrochemie gingen und einen beiderseitigen im ganzen 24 mg wiegenden Niederschlag zwischen 2 Zinkblechen mit 1 Milliampere entluden, ergab sich die Kurve b. Sie ist im größten Teil ihres Verlaufes fast wagerecht und fällt steil ab, sobald die Hälfte des titrierbaren Sauerstoffes verbraucht ist. Zur Gegenprobe erhitzen wir einen gleichen Niederschlag 4 Stunden auf  $530^\circ$ , um das Mangandioxyd in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  überzuführen; beim Entladen sank nun die Spannung schon in 5 Minuten unter 1,4 Volt und fiel dann rasch weiter. Dagegen ergab ein auf nur  $400^\circ$  erhitzter Niederschlag wieder die sich über mehr als 8 Stunden hinziehende Kurve b<sup>4)</sup>. Wir schließen aus diesen Kurven, daß der das Potential der Braunsteinelektrode bestimmende Vorgang die Reduktion von  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ist. Mit diesem Schlusse stimmt auch der Einfluß, welchen das Ändern der Wasserstoffionenkonzentration auf das Potential ausübt<sup>5)</sup>.

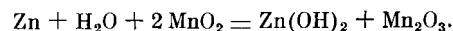
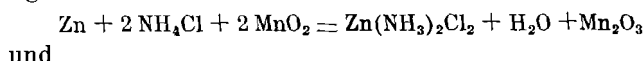
<sup>3)</sup> Die Kontraktion beim Durchgang durch die glühende Drehschmidtsche Capillare war höchstens 0,2 cm.

<sup>4)</sup> Der Zersetzungsdruck von Mangandioxyd erreicht bei  $478^\circ$  200 mm; bei  $448^\circ$  ist er 125 mm. Oberhalb jener Temperatur zerfällt  $\text{MnO}_2$  an der Luft zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$  (Askénasy und Klonowsky, Z. Elektrochemie 16, 104).

<sup>5)</sup> In dem für das Potential geltenden Ausdrücke der elektrochemischen Arbeitsgleichung

$$\frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]}$$

Nachdem wir also festgestellt haben, daß die Entladung in dem nutzbaren Spannungsbereich nur bis  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  geht, müssen wir unsere Gleichungen berichtigen in:



Zur Lieferung von 1 Amperestunde ist demnach die doppelte Menge Mangandioxyd nötig, als bisher angenommen wurde, nämlich 3,2 g  $\text{MnO}_2$ . Nunmehr können wir sicher berechnen, wieviel Strom ein Element bei gegebenem Mangandioxydgehalt höchstens leisten kann. Wir berechneten in dem einen Falle 2,8 Amperestunden und bekamen, wie schon erwähnt, 2,78 Amperestunden. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung war also sehr gut. Als wir aber die entladene Puppe analysierten, fanden wir zu unserem Erstaunen in ihr viel mehr als die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes an titrierbarem Sauerstoff. Wir prüften die Analysen auf verschiedene Weise; sie stimmten untereinander. Wir wiederholten den Versuch mit anderen Elementen; das Mißverhältnis zwischen Rechnung und Befund war noch größer. Schließlich kamen wir darauf, daß der Luftsauerstoff sich an der Entladung beteiligte. Als wir zur Probe ein Element nur mit Graphit, ohne Braunstein, bauten, konnten wir ihm bei 10 Milliampere dauernd Strom entnehmen, und zwar im ganzen 1,4 Amperestunden. Als aber das in üblicher Weise vergossene Element sorgfältig mit Vaseline verschmiert wurde, fiel die Spannung sofort stark ab und die Leistung wurde sehr schwach. Nun ist es ja wohl bekannt, daß man für geringe Leistung nasse Elemente nur mit Kohle ohne Braunstein betreiben kann; man sorgt dann aber für bequemen Zutritt des Luftsauerstoffes. In unserem Falle müssen, um 10 Milliampere zu liefern, durch den capillaren Raum zwischen Verguß und Kohlestift in der Stunde 2 cm Luft treten. Dies erscheint verständlich, wenn wir bedenken, daß das Gefälle der Sauerstoffspannung zwischen der Außenluft und der Elektrode, wenn hier der Sauerstoff sofort verbraucht wird, rund  $\frac{1}{5}$  Atm. beträgt; dann kann die Diffusion auf der kurzen Strecke ziemlich rasch sein.

Wir wollten nun für unsere Entladungsmessungen den Luftsauerstoff ausschließen. In einer etwas anderen Anordnung, welche das Luftleerpumpen der Zelle gestattete, bedeckten wir eine paraffinierte Graphitplatte mit dem Graphitbraunsteingemisch, füllten den Elektrolyten (unverdickt) darauf und senkten eine Zinkplatte ein. Mit dieser Zelle erhielten wir z. B. bei einem Kunstbraunstein von Merck eine Anfangsspannung von 1,82 Volt und eine Entladung von 82 Minuten Dauer; als aber der Graphit sehr sorgfältig von adsorbierter Luft befreit war, betrug die Anfangsspannung nur 1,7 Volt und die Entladung dauerte unter sonst gleichen Bedingungen nur

ist  $n=1$ , weil bei dem Übergange vom 4-wertigen zum 3-wertigen Mangan 1 Grammäquivalent umgesetzt wird.  $[\text{Mn}^{\text{IV}}]$  ist proportional der 4. Potenz von  $[\text{H}^+]$  (siehe z. B. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Aufl., S. 218). Vorausgesetzt, daß die Konzentration von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  konstant bleibt, ändert sich demnach das Potential der Braunsteinelektrode für jede Zehnerpotenz von  $\text{H}^+$  um  $4 \cdot 0,058 = 0,23$  Volt. Tatsächlich ergibt sich aus den Messungen von Lange (ungedruckte Dresdener Dissertation) zwischen  $\text{pH}=1$  bis 3 und 12 bis 14 und unseren eigenen Messungen dieser Wert. Wenn man dagegen annimmt,  $\text{MnO}_2$  wird zu  $\text{MnO}$  reduziert, so wird in dem entsprechenden Ausdruck  $n=2$  und die Verschiebung dürfte nur 2·0,058 Volt betragen.

wenige Sekunden. Mannigfache Veränderungen dieser Versuche ergaben ebenfalls, daß der an der Kohle und dem Graphitpulver adsorbierte Sauerstoff nicht nur bei der Entladung mitarbeitet, sondern ein *n o t w e n d i g e s* Glied des elektrochemischen Vorganges an der positiven Elektrode ist.

Die Braunsteinelektrode ist also nicht nur rechnerisch als Sauerstoffelektrode zu behandeln; sie ist wirklich eine Sauerstoffelektrode, deren Vorrat an stark verdichtetem Sauerstoff sich aus dem Braunstein als Vorratsbehälter mit mäßiger Geschwindigkeit ergänzt. Diese Langsamkeit der Ergänzung, welche wohl auf der geringen Löslichkeit des 4-wertigen Mangans im Elektrolyten beruht, trägt die Hauptschuld an dem starken Spannungsabfall bei der Entladung des Braunsteinelementes.

[A. 272.]

## Die Patentfähigkeit von Zwischenprodukten

von Patentanwalt Dr. J. EPHRAIM, Berlin.

(Eingeg. 21. Sept. 1926.)

Die Frage, inwieweit Zwischenprodukte, die weiter verarbeitet werden sollen, oder die Verfahren zu ihrer Herstellung patentfähig sind, ist bestritten. Es handelt sich nicht allein um die chemische Industrie, vielmehr kommt die gleiche Frage auch in der mechanischen Industrie in Betracht. Das Problem ist auch nicht auf das deutsche Patentrecht beschränkt. Die gleichen Gesichtspunkte sind auch für die Entscheidung nach ausländischem Rechte maßgebend. Trotz der Bedeutung der Frage lag aber bisher keine klare Entscheidung vor. Die in Deutschland ergangenen Entscheidungen, wie die Ionon-Entscheidung, welche das Problem berühren, brachten keine endgültige Klärung (vgl. Ephraim, Z. ang. Ch. 14, 918 [1901]. Seit der gründlichen Arbeit von Th. Diehl, Chemische Industrie 1900, S. 124, der unter Beibringung zahlreicher Beispiele für die Patentfähigkeit der Zwischenverfahren eintrat, ist in Gerichtsentscheidungen nicht auf den Punkt eingegangen worden.

Eine klare Entscheidung über die Patentfähigkeit von Zwischenprodukten und Zwischenverfahren hat in den Vereinigten Staaten der commissioner (ex parte Howard, 26. 4. 1922, Official Gazette 1924, Bd. 328, S. 252), getroffen. Auch wenn die Entscheidung nicht von den Gerichten, die ja erst endgültig bei der Nachprüfung die Patentfähigkeit aussprechen würden, gefällt ist, sind die ausgedrückten Grundsätze von Bedeutung und können die Frage der Zwischenprodukte wieder in Fluß bringen. Sie können entsprechend auch für das Deutsche Reich Geltung haben.

1. Bei Ansprüchen auf einen frei nur während des Falles in die Form bestehenden fallenden Tropfen oder Bissen von geschmolzenem Glas, ist es das fertige Produkt, das das Patentgesetz als zu schützendes „Fabrikat“ (manufacture) bezeichnet und nicht etwas, was in einem besonderen Stadium des Herstellungsverfahrens erzeugt wird, was verschwindend ist und nur soweit brauchbar ist, als es durch die folgenden Schritte eines Verfahrens zur Erzeugung eines fertigen Gegenstandes in diesen eintreten und verändert werden kann.

2. Produkte von Zwischenschritten eines Verfahrens können in sich brauchbar und neu sein und daher als Gegenstände patentiert werden.

3. Die bloße Tatsache, daß H o w a r d der erste war,

einen Tropfen oder Bissen von Glas zu formen, ist kein hinreichender Grund zur Erteilung eines Patentes auf eine solche Masse. Es ist das Verfahren zur Erzeugung und Gestaltung der Masse, welches neu und patentfähig ist.

Die der Entscheidung zugrunde liegenden Ansprüche waren die folgenden:

29. Die Methode zum Formen von geschmolzenem Glas, die umfaßt, das Glas durch eine Öffnung zum Fließen zu bringen, und daß Glas einem aussetzenden Flüssigkeitsdruck, der anliegend zu der Öffnung angewandt wird, ausgesetzt wird.

47. Als neuer Gegenstand ein freifallender Tropfen oder Bissen von geschmolzenem Glas, der einen mechanisch erzeugten und im wesentlichen gleichförmigen Querschnitt für den größeren Teil seiner Länge hat und der, mit Rücksicht darauf, daß er so gestaltet während des Abhängens von seinem Mutterkörper von Glas ist, nicht wesentlich in Temperatur und Flüssigkeit von dem angeführten Mutterkörper von Glas verschieden ist.

Der Anspruch 29 wurde nach einer Abänderung als patentfähig angesehen. Über den Anspruch 47 führt die Entscheidung aus:

„Die Majorität der Kammer der Oberprüfer lehnte es ab, die Zulassung von Anspruch 47 zu empfehlen, weil er eine Glascharge in einem Zwischenstadium ihrer Überführung in einen Gegenstand umfaßt. Obgleich kein genau passender Fall entschieden zu sein scheint, wird angenommen, daß der von dem Anspruche umfaßte Gegenstand nicht in den Bereich der Definition eines „Fabrikates“ fällt, wie sie in neueren Gerichtsentscheidungen verkündet ist.

1. Die Gegenstandsansprüche sind auf einen freifallenden Tropfen oder Bissen von geschmolzenem Glas gerichtet. Der Tropfen besteht nur während des Fallens zu der Form. Wenn er die letztere erreicht, so nimmt er eine verschiedene Gestalt an, wird unmittelbar fest und wird in einen vollendeten Gegenstand umgewandelt. Im Sinne der ergangenen Entscheidungen ergibt sich der oben angeführte Grundsatz 1.

2. Indem ich zu diesem Schlusse komme, bin ich nicht der Tatsache uneingedenk, daß Produkte von Zwischenschritten eines Verfahrens in sich nützlich und neu sein und daher als Gegenstände patentiert werden können. So ist ein Dach ein „Fabrikat“ im Sinne des Abschnittes 4886 des Gesetzes, und beim Aufbau eines Daches kann der Erbauer auch die Tonziegel, Bolzen, Sparren usw., die bei der Bildung des Daches gebraucht werden, herstellen. Jeder dieser Gegenstände würde ein Zwischenprodukt und, wenn neu, als „Fabrikat“ patentfähig sein. Diese Gegenstände sind jedoch nach den ihnen innewohnenden Eigenschaften brauchbar und in sich vollständig. Nichts braucht noch weiter getan zu werden, um einen fertigen Gegenstand zu machen. Andererseits ist der beanspruchte Glastropfen in einem vorübergehenden Zustand, während er in etwas anderes umgewandelt wird. Dies „Fabrikat“ ist noch nicht hergestellt, das Verfahren der Herstellung ist noch unvollständig.“

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß ein Zwischenprodukt und dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung desselben, unter der Voraussetzung der sonstigen Erfindungseigenschaften, patentfähig sein kann, wenn das Zwischenprodukt gefaßt werden kann. Gerade hieran fehlte es in dem angeführten Falle.

[A. 263.]