

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 193—212

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 179

14. März 1931, Nr. 11

Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen.

I. Äthylen.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dipl.-Ing. W. FORST¹⁾,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 3. Januar 1931.)

Grundlegende Untersuchungen über die Zersetzungsvorgänge, denen die gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß hoher Temperatur unterliegen, sind von Berthelot²⁾, Haber³⁾ und Bone⁴⁾ u. a. ausgeführt worden. Die Spaltung und Polymerisation solcher niedrigen Glieder vorzugsweise aliphatischer Reihen ist von Bedeutung für die Reaktionen, die sich bei den Vorgängen der Verkokung, Entgasung und der Entstehung des Steinkohlenteers abspielen. Die neuzeitlichen Bestrebungen, aus natürlichem Vorkommen sowie aus der Kokerei anfallende Gase in wertvolle flüssige Brennstoffe umzuwandeln, haben erneut das Augenmerk auf die Erforschung solcher Spaltungs- und Kondensationsvorgänge gelenkt.

Franz Fischer⁵⁾ und seine Mitarbeiter haben Versuche beschrieben, in denen mit guter Ausbeute aus Methan und Acetylen flüssige Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Vorliegende Arbeit erstreckt sich auf Untersuchungen über die thermische Spaltung von Äthylen. Während ihrer Veröffentlichung erschien eine Mitteilung von Waterman und Tulleners⁶⁾ über das gleiche Thema, deren Inhalt bei Beurteilung der eigenen Ergebnisse zu besprechen ist.

Versuchsanordnung:

Die Anordnung der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Der Reaktionsraum besteht aus einem Por-

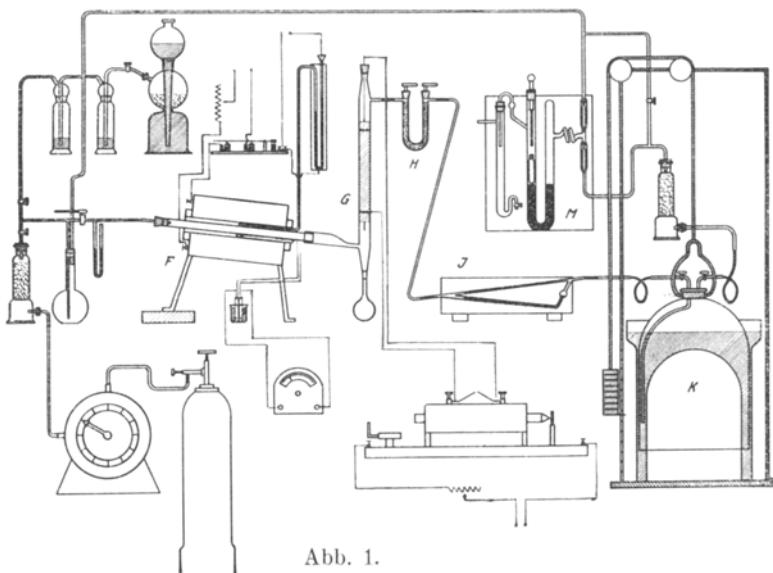


Abb. 1.

zellanrohr von 20 mm lichter Weite, das in dem Platinofen F erwärmt wird. Die Temperatur wird mittels eines

Thermoelementes gemessen. Das im Gasbehälter K befindliche Gas wird mittels einer Quecksilberumlaufpumpe M durch ein Druckausgleichgefäß mit Manometer in den Reaktionsraum gedrückt. Die entstehenden äußerst beständigen Nebel, die von dem Gasstrom mitgerissen werden, lassen sich in G durch Anlegen eines elektrischen Feldes vollständig niederschlagen. Reste von niedrigsiedendem Material werden in dem U-Rohr H mittels A-Kohle festgehalten. Durch einen Strömungsmesser J wird die Geschwindigkeit des umlaufenden Gasstromes überwacht. Zu Beginn des Versuches wird die Apparatur mit Äthylengas⁷⁾ (1,2% CO₂, 96,2% C₂H₄, 1,8% CH₄, 0,8% Luftbestandteile) ausgespült und aus der Stahlflasche K 15 l Gas in die Apparatur eingeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Zusammensetzung des Ausgangsgases:

CO ₂	1,2%	Methan	1,8%
Athylen	96,2%	Luftbestandteile . . .	0,8%

Da mit fortschreitender Reaktion die Konzentration des Ausgangsgases durch Wasserstoff und Methan vermindert wird, nimmt die in der Zeiteinheit umgesetzte

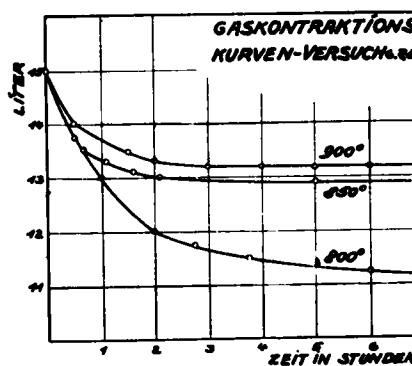


Abb. 2. Gaskontraktion.

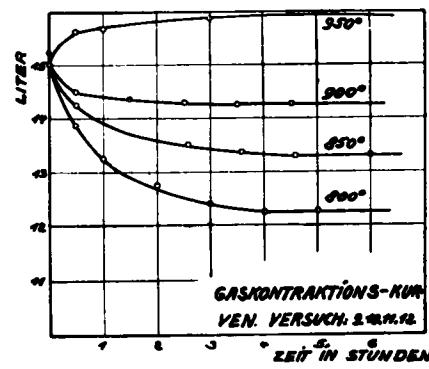


Abb. 3. Gaskontraktion.

Menge ab, wie sich aus der Darstellung der Gaskonzentration (Abb. 2 und 3) ergibt.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns.
²⁾ Berthelot, s. u. a. Compt. rend. Acad. Sciences 63, 788 [1867].
³⁾ Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2691 [1896].
⁴⁾ Bone, Journ. chem. Soc. London 93, 1197 [1908].
⁵⁾ F. Fischer, Brennstoff-Chem. 9, 309 [1928].
⁶⁾ Waterman & Tulleners, ebenda 11, 337 [1930].
⁷⁾ Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen a. Rh., stellte das Äthylen in dankenswerter Weise zur Verfügung.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Temp. °	Strömungs- geschwind. 1/h	Kontrakti- on 1	Umlaufs- zeit h	Leicht- siedende Produkte g	Schwer- siedende Produkte g	Ge- samt- menge g	Endgas Volumenprozent				Bemerkungen
								CO ₂	C _n H _{2n}	C _n H _{2n+2}	H ₂	
1	800	24	5	15	5,3	1,9	7,2	1,0	10,0	62,3	17,8	ohne Einleitungsrohr*)
2	800	24	5	20h40'	5,0	2,4	7,4	0,8	12,4	61,0	25,5	im Gasometer
3	750	24	3,8	7h50'	3,0	1,2	4,2	1,4	29,4	51,5	14,1	
4	800	24	7	6	3,5	1,7	5,2	1,0	12,2	59,2	18,5	
5	850	24	7	4	3,0	3,8	6,8	1,4	10,0	56,6	29,2	
6	800	41-42	3,75	6	2,7	1,9	4,6	0,8	14,4	57,2	23,4	
7	850	41-42	2	5h15'	2,5	5,1	7,6	1,0	10,0	53,1	28,6	
8	900	41-42	1,8	4	2,4	5,3	7,7	0,8	6,3	53,2	40,0	
9	800	41-42	2,75	5	4,0	1,6	5,6	1,0	29,3	52,6	8,6	
10	850	41-42	1,75	4h30'	4,8	2,6	7,4	0,6	17,2	43,8	35,2	
11	900	41-42	0,62	4h30'	4,2	4,2	8,4	0,8	8,7	54,7	28,9	
12	950	41-42	1,0	3	3,7	4,5	8,2	0,8	6,5	51,6	35,2	
13	900	41-42	1,1	4h30'	3,7	4,2	7,9	0,7	7,8	53,3	30,8	kleinste Kugeln

*) Bei den folgenden Versuchen wird durch ein langes Einleitungsrohr für eine gute Durchmischung des rückgeführten Gasstromes mit dem im Gasbehälter vorhandenen Gas Sorge getragen.

Hohe Reaktionstemperaturen liefern bei schneller Einstellung eines Endzustandes geringe Kontraktion, während bei Verwendung niedrigerer Temperaturen unter geringerer Geschwindigkeit eine stärkere Gesamtkontraktion erreicht wird.

Bei hohen Temperaturen wird sofort ein großer Teil des Gases umgesetzt unter Bildung von Wasserstoff und Methan, was eine Verringerung der Äthylenkonzentration und damit der Reaktionsfähigkeit bedeutet. Bei niedrigerer Temperatur findet ein steter Eingriff statt, bis ebenfalls der Verdünnungsgrad erreicht ist, bei dem keine wesentliche Umsetzung mehr möglich ist. Sehr anschaulich wird dies durch die Abb. 4 und 5, in denen die

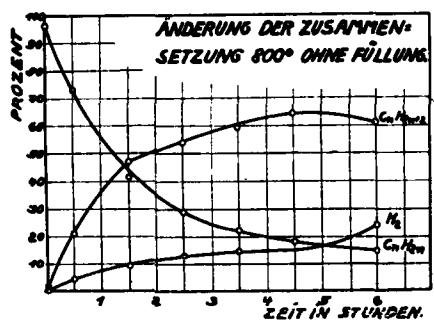


Abb. 4. Änderung der Gaszusammensetzung bei 800°.

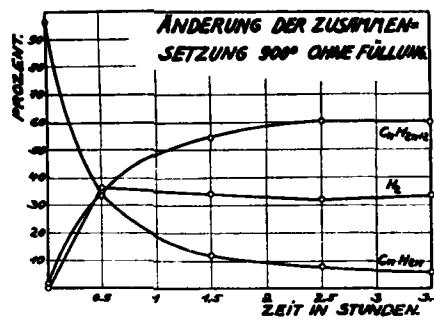


Abb. 5. Änderung der Gaszusammensetzung bei 900°.

Ergebnisse der während der Versuche vorgenommenen Gasanalysen dargestellt sind (siehe auch Tabelle 2).

Bei 900° fällt der Äthylengehalt des Gases sehr schnell ab, er beträgt nach 2½ Stunden 7,9% gegenüber 29,0% in der gleichen Zeit bei 800°.

Dementsprechend steigt die Wasserstoffionenkonzentration bei 900° sprunghaft und erreicht schon nach ½ Stunde das Maximum von 36,1%. Dann bleibt sie für die Dauer des Versuches annähernd konstant. Bei

Tabelle 2.

Zeit in Std.	Gaszusammensetzung Vol.-%		
	schwere Kohlenwasserstoffe	C _n H _{2n+2}	H ₂
½	72,8	20,9	4,5
1½	41,7	46,8	9,2
2½	29,0	54,1	13,1
3½	21,9	59,2	14,3
4½	18,1	64,4	13,4
6	14,7	60,9	23,9

Zeit in Std.	Gaszusammensetzung Vol.-%		
	schwere Kohlenwasserstoffe	C _n H _{2n+2}	H ₂
½	33,1	34,5	36,1
1½	11,7	54,3	34,0
2½	7,9	60,3	31,7
3½	5,8	60,2	33,5

800° geht die Bildung des Wasserstoffs wesentlich langsamer vor sich. Das Gas enthält nach fünf Stunden etwa die Hälfte des bei 900° nach einer halben Stunde erreichten Betrages. Analog diesen Beobachtungen verläuft die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei 900° wesentlich schneller als bei 800°.

Die Ausbeute an Leicht- und Schweröl ist gleichfalls abhängig von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Jeder Temperatur entspricht eine Geschwindigkeit, jeder Geschwindigkeit eine Temperatur, welche zur Höchstausbeute führt.

Die günstige Temperatur, bei welcher eine Höchstausbeute erreicht werden kann, liegt immer höher als die Temperatur der beginnenden Zersetzung des Äthyens. Eine solche Temperaturerhöhung ist notwendig, um zu einer befriedigenden Reaktionsgeschwindigkeit zu gelangen.

Versuch 12 (Tabelle 1) zeigt bei einer ReaktionsTemperatur von 950° Volumenvermehrung statt Kontraktion. Die hohe Temperatur bewirkt den Zerfall in die Elemente gemäß der Gleichung:



Dieser Vorgang ist mit Volumenvermehrung verbunden.

Bei Versuch 5 (Temperatur von 850°) wird die Höchstausbeute an flüssigem Kondensat bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 26 bis 27 1/h noch nicht erreicht. Steigert man diese auf 41 bis 42 1/h, wie es in Versuch 7 (Tabelle 1) geschehen ist, so steigt die Ausbeute auf ein Optimum, welches durch eine weitere Temperatursteigerung auf 900° (Versuch 8) nicht mehr erhöht werden kann.

Durch eine Füllung des Reaktionsraumes mit Porzellankugeln wird neben einer größeren Gesamtausbeute eine Verschiebung zugunsten der leichtsiedenden Produkte erreicht. Diese Verbesserung ist eine Folge des besseren Wärmeüberganges und Temperaturausgleiches im Reaktionsraum bei Verwendung von Füllmaterial.

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 42 l/h sind die Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 6 dargestellt sind.

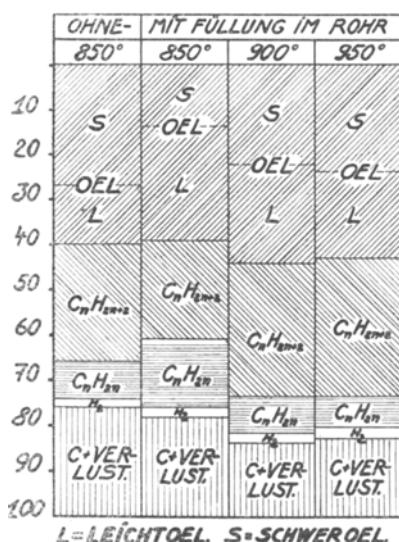


Abb. 6. Verteilung des eingesetzten Äthylens auf die Endprodukte.

Danach lassen sich 100 Gew.-Teile Äthylen in 43 Gew.-Teile flüssige Produkte umwandeln, d. h. 1 m³ Gas ergibt 560 g flüssige Substanz.

Die abgeschiedene Kohlenmenge ist sehr gering.

Es ist zu bemerken, daß bei den von Waterman und Tulleners⁸⁾ beschriebenen Versuchen die thermische Veränderung des Äthylens bei sehr viel niedrigeren Temperaturen einsetzt. Bei 900° ergibt sich dort eine außerordentlich starke Kohleabscheidung (58,7% des Ausgangsmaterials), gegenüber 16% Kohlenstoff plus Verluste bei den eigenen Versuchen, wovon sicher der größere Anteil dem unvermeidlichen Verlust zuzurechnen ist. Dieser äußerst starke Zerfall muß auf die Verwendung von Quarzmaterial zurückgeführt werden, dessen spaltende Wirkung bei ähnlichen Versuchen an Acetylen an anderer Stelle⁹⁾ beschrieben werden wird.

Außer den angeführten Versuchen wurden Versuche mit einer großen Zahl Metall- und Metalloxydkatalysatoren angestellt. Aus dendabei erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß eine günstige Beeinflussung durch solche Kontaktstoffe nicht zu erzielen ist. Die Reaktionstemperatur, bei der eine Spaltung des Äthylens beginnt, liegt bei Anwendung der Kontaktstoffe allgemein tiefer. An Stelle einer günstigen Ölausbeute setzt ein starker Zerfall des Äthylens in die Elemente ein. Kontaktstoffe wie Al₂O₃, Na₂SiO₃, SiO₂, Cr₂O₃, ZnO und CuO sind nach kurzer Reaktionsdauer durch und durch mit amorphem Kohlenstoff durchsetzt. Noch ungünstiger wirken in dieser Beziehung Metallkontakte, wie Fe und Co.

Die fraktionierte Destillation des Schwer- und Leichtöls wurde in der von Berl und Althoff¹⁰⁾ angegebenen Mikroapparatur ausgeführt. Die Ergebnisse der Leichtöldestillation enthalten Tabelle 3 und 3a.

⁸⁾ Waterman und Tulleners, I.c.

⁹⁾ Berl und Hofmann, hierüber wird in einer anderen Mitteilung berichtet werden.

¹⁰⁾ Berl und Althoff, Chem. Fabrik 3, 330 [1930].

Tabelle 3.
Leichtöldestillation.

Nr.	Siedepunkt	cm ³	g	Vol.-%	spez. Gew.	Jodzahl
Rohöl			90,0	77,25	0,849	61,4
1. Fraktion	29—32	2,2	—	2,4	—	147,1
2. Fraktion	38—41	5,6	—	6,2	—	101,0
3. Fraktion	65—80	40,5	35,1	45,0	0,8667	12,08
4. Fraktion	80	12,9	11,24	14,6	0,8711	11,72
5. Fraktion	Rückstand	—	18,21	—	0,9318	68,04

Tabelle 3a.
Destillation des Leichtölrückstandes.

Nr.	Siedepunkt	cm ³	g	Vol.-%	spez. Gew.
1. Fraktion	80—105	3,8	3,27	4,2	0,874
2. Fraktion	105—112	6,0	5,09	6,7	0,874
3. Fraktion	135—140	4,85	4,69	5,4	0,9294
4. Fraktion	Rückstand	—	2,82	—	fest

In Fraktion 2 konnte Cyclopentadien als Hauptbestandteil nachgewiesen werden. Durch Kupplung mit Benzophenon entstand Diphenylfulven. Fraktion 2 polymerisierte an der Luft. Das entstehende Produkt zeigte den charakteristischen Geruch von Dicyclopentadien¹¹⁾. Fraktion 3 und 4 enthalten, wie durch Elementaranalyse und Nitrierung festgestellt werden konnte, hauptsächlich Benzol. Der höhersiedende Anteil stellt ein Gemenge von Toluol und Xylol dar. Die Schwerölfaktionierung ergibt in ihren ersten Anteilen wiederum Benzol, Toluol und Xylol.

Tabelle 4.

Schweröldestillation.

Nr.	Siedepunkt	g	Gew.-%	spez. Gew.
Rohöl		247,9		0,9935
1	75—150	59,3	23,0	0,8876
2	150—200	32,0	11,6	—
3	200—237	49,2	17,9	fest
4	237—295	10,65	3,7	1,043
5	295—365	22,4	8,0	z. T. fest
6	Rückstand	76,4	27,2	fest

Tabelle 4a.

Destillation der Fraktion 1 von Tabelle 4.

Nr.	Siedepunkt	g	Gew.-%	spez. Gew.
Faktion 1		56,11	—	0,8876
1	75—85	31,78	56,6	0,8862
2	85—105	4,68	8,3	0,8796
3	105—112	6,42	11,4	0,874
4	135—140	4,86	8,6	0,8897
5	Rückstand	5,18	9,2	

Tabelle 4b.

Destillation der Fraktion 2 von Tabelle 4.

Nr.	Siedepunkt	g	Gew.-%	spez. Gew.
Faktion 2		23,4		
1	125—150	5,82	24,9	0,9058
2	150	4,37	18,7	0,9114
3	150—175	1,81	7,7	0,9365
4	175—185	2,45	10,5	0,9847
5	Rückstand	8,72	37,3	fest

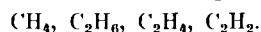
In Fraktion 2 (Tabelle 4b) ist vermutlich Styrol enthalten, in Fraktion 4 wahrscheinlich Inden. In der zwischen 200 bis 237° siedenden Fraktion sind erhebliche Anteile von Naphthalin enthalten. Zwischen 237 bis 295° geht ein grünes, stark ungesättigtes Öl über. Fraktion 5 (Tabelle 4) enthält nach dem Abpressen eines braunen Öles mit stark ungesättigtem Charakter einen festen Körper, der als Anthracen identifiziert wurde. Fraktion 4 (Tabelle 4) und dieses braune Öl enthalten vermutlich, wie aus Molekular-

¹¹⁾ Weger, Ztschr. angew. Chem. 22, 345 [1909].

gewichlsbestimmungen und Brontitration gefolgt werden kann, Körper vom Typus des α -Naphthyläthylens. Der feste Rückstand ähnelt Hartpech.

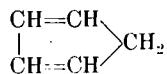
Die erhaltenen Produkte stellen gewissermaßen hochwertigen Steinkohlenteer vor. Die Mannigfaltigkeit der entstandenen Produkte ist mit den aufgezählten sicher nicht erschöpft.

Die Beständigkeit der niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffe nimmt nach folgender Reihe ab:



Denentsprechend liegt die für die Leichtölbildung aus Äthylen günstigste Temperatur von 900° erheblich unter der des Methans mit 1100° und erheblich höher als die, welche für die Kondensation des Acetylens notwendig ist.

Dieser hohe Energiebedarf, den die Äthylenkondensation erfordert, deutet darauf hin, daß es sich bei der Bildung cyclischer Körper nicht um eine Kondensation dreier Äthylenmoleküle handelt. Diese müßte zur Bildung wenigstens geringer Mengen Cyclohexan führen, das jedoch nicht beobachtet wurde. Darüber hinaus ist das Vorkommen des 5-Ringes im Cyclopentadien ein sicherer Beweis dafür, daß die aufgewendete Energie nicht zur Aktivierung des Äthylenmoleküls, sondern zu seiner Spaltung in Radikale verwendet wird. Das Entstehen des Fünferringes ist nur möglich durch Bildung



eines Radikals $\text{CH}_2 <$, welches durch Aufspaltung der doppelten Kohlenstoffbindung entstehen kann.

Bei der spektrographischen Beobachtung der Verbrennungsvorgänge in der Flamme sind von Bonhoeffer und Haber¹²⁾ Radikale wie das Methin (CH) und das Dicarbon (C_2) als Zwischenprodukte aufgefunden worden. Paneth¹³⁾ hat die Existenz des Methyls und des Äthyls wahrscheinlich gemacht.

Für die Kondensation von Methan, wie sie von Franz Fischer ausgeführt worden ist, wird die Annahme solcher kurzlebigen Radikale, die aus dem gesättigten Molekül unter dem Einfluß der zugeführten Energie entstehen ($\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$) unerlässlich.

Welche Bindungen im Äthylenmolekül gelöst werden, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Die Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung erfordert nach den Berechnungen von Grimm¹⁴⁾ 125 WE. Es entsteht durch diese Spaltung das Methylenradikal CH_2 . Da die Abtrennung von Wasserstoff aus der aliphatischen Bindung nur 92 WE. erfordert, findet immer gleichzeitige Dehydrierung statt, so daß erklärlich wird, warum bei der Umwandlung Benzol, jedoch niemals Cyclohexan auftritt. Reicht die aufgewandte Energie zur Spaltung der C=C-Bindung nicht aus, so können wasserstoffarme Radikale vom Typus $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ oder $-\text{CH} = \text{CH}-$ und ähnliche entstehen.

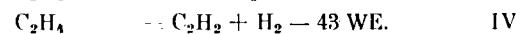
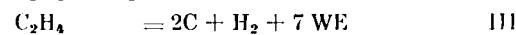
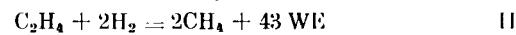
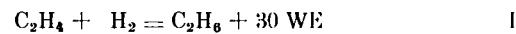
Für die weitere Reaktion dieser Bruchstücke bestehen verschiedene Möglichkeiten. Sind die Zwischenprodukte zu lange Zeit der hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt die Reaktion bei der Lösung einzelner Bindungen nicht stehen. Die Spaltung führt zur Bildung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Es ist eine hohe Strömungsgeschwindigkeit notwendig, um diese unerwünschte Zersetzung zu vermeiden.

¹²⁾ Bonhoeffer und Haber, Ztschr. physikal. Chem. A 137, 263 [1928].

¹³⁾ Paneth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1335 [1929].

¹⁴⁾ Grimm in Geiger-Scheel, Handbuch d. Physik 24, 534 [1926].

Entzieht man durch Anwendung großer Durchsatzgeschwindigkeiten die radikalartigen Zwischenreaktionsprodukte dem weiteren Einfluß der hohen Temperatur, so kommt es in den kälteren Teilen des Reaktionsraumes zu Umsetzungen der Bruchstücke untereinander. Solche Reaktionen führen zu Stoffen höheren Molekulargewichts. Die Reaktion von radikalartigen Zwischenprodukten mit dem primär abgespaltenen Wasserstoff führt zur Entstehung von permanenten Gasen, wie Methan, Äthan und Acetylen. Für diese Vorgänge errechnen sich folgende Wärmetönungen:



Bei hoher Temperatur liegen die Verhältnisse für die Acetylenbildung am günstigsten. Für Reaktion IV liegt bei 900° das Gleichgewicht bei 72,7% Acetylengehalt im Reaktionsgas. Wenn trotzdem niemals mehr als 1% hiervon im Restgas gefunden wurde, so ist das darauf zurückzuführen, daß das Acetylen, wenn es überhaupt entsteht, unmittelbar in weitere Umsetzungen tritt. Wahrscheinlich ist, daß das Radikal $\text{HC} = \text{CH}$ sich im Bereich der hohen Anregungsenergie nicht in das beständigeren Molekül $\text{HC} \equiv \text{CH}$ umlagern kann und in kälteren Zonen als Radikal mit anderen Bruchstücken in Reaktion tritt. Eine Hydrierung des Radikals Dicarbon ($\text{C} = \text{C}$) zu Acetylen in größerem Betrage wird unwahrscheinlich, weil das Acetylen bei der angewandten Temperatur unbeständig ist. Methan und Äthan sind wärmebeständiger, so daß die Reaktionstemperatur für ihre Spaltung nicht ausreicht und sie als Restgase auftreten.

Die Kondensation von primär gebildeten Radikalen führt zur Bildung der flüssigen Anteile vorwiegend aromatischen Charakters. Ist die Bildung von Benzol durch Zusammensetzung von drei dehydrierten Molekülresten ($\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$) leicht vorstellbar, so benötigt man zur Erklärung der Entstehung von Toluol der Spaltung der doppelten Kohlenstoffbindung.

Die sekundären Reaktionen dieser primär gebildeten Kohlenwasserstoffe haben keine Bedeutung. Es wurde an Hand von Versuchen, die unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, wie die mit Äthylen, festgestellt, daß bei 900° Benzol zu 16,6%, Toluol nur zu 10,6% zersetzt wurde. Aus Benzol entstand vorzugsweise Diphenyl. Aus der Zersetzung von Toluol resultierte ein bei Zimmertemperatur flüssiges Produkt, das kein Naphthalin enthält. Da Naphthalin in größeren Mengen bei der Spaltung von Äthylen entsteht, kann es nicht in einem Sekundärvorgang aus Toluol entstanden sein.

Es ist vielmehr anzunehmen, daß je nach den Reaktionsbedingungen aus den radikalartigen Spaltstücken Benzol, Toluol, Naphthalin entsteht, und zwar bei höherer Temperatur der wärmebeständigeren, wasserstoffärmeren Körper. Man kommt so in direkter Linie zum graphitischen Kohlenstoff, als dem beständigsten Glied der Reihe. Der reine Graphit erscheint als der thermisch beständigste aromatische Anteil, in ihm ist nur noch das in Sechsringen angeordnete Kohlenstoffskelett übriggeblieben.

Die Endzustände, zu denen die thermische Spaltung von Äthylen führt, können also nicht durch einfache thermodynamisch leicht errechenbare Gleichgewichte gekennzeichnet werden. Sowohl die Spaltung in die

Elemente und die Bildung permanenter Gase, wie auch die Kondensation zu flüssigen Produkten verschiedenen Molekulargewichts sind bedingt durch die Summe der Reaktionsbedingungen, von denen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit die wichtigsten sind, während Gefäßoberfläche und katalytische Wirkung des Füllmaterials von sekundärer Bedeutung sind.

Das Auftreten von Benzol, Naphthalin und Anthracen unter den Reaktionsprodukten der Äthylenbspaltung legt, wie schon oben erwähnt, den Vergleich mit der Bildung des Steinkohlenteers nahe. Es ist aus der Druckextraktion von Kohle mit Tetralin, die E. Berl¹⁵⁾ mit seinen Mitarbeitern durchgeführt hat, bekannt, daß außer Braunkohle auch die Steinkohle größere Anteile parafinischer Bestandteile enthält, welche bei der hohen Destillationstemperatur eine Umwandlung in aromatische Körper erfahren. Auch hier bewirkt die zugeführte

¹⁵⁾ E. Berl und Schmidt, Brennstoff-Chem. 7, 149, 181 [1926]. E. Berl und H. Schildwächter, ebenda 9, 105, 121, 127 [1928].

Wärme eine Spaltung der Kohlenstoff- und Wasserstoffbindungen zu radikalartigen Zwischenprodukten, deren weiterer Umsatz zur Bildung des aromatischen Teers einerseits und der permanenten Gase Wasserstoff, Methan, Äthan und Acetylen andererseits Anlaß gibt.

Zusammenfassung.

Die Kondensation von Äthylen verläuft bei 800—900° mit einer Ausbeute bis zu 43% an flüssigen Produkten. Katalysatoren, wie Metalle und Metalloxyde, verhindern die Bildung flüssiger Anteile und beschleunigen den Zerfall des Äthylenmoleküls in die Elemente.

Als Umsetzungsprodukte bilden sich vorzugsweise Benzol, Naphthalin und Anthracen und deren Homologe. Außerdem kann Cyclopentadien nachgewiesen werden.

Die Bildung der flüssigen Anteile aus dem Äthylen beginnt mit dem thermischen Zerfall des Moleküls in radikalartige Bruchstücke, welche je nach den Reaktionsbedingungen zu gasförmigen Produkten hydriert werden oder sich zu flüssigen und festen Anteilen kondensieren.

[A. 2.]

Abänderung von Warenzeichen und deren rechtliche Wirkung.

Von Patentanwalt Dr.-Ing. W. R. ROEDERER, Wuppertal-Oberbarmen.

(Nach einem Vortrag auf der Arbeitssitzung der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz Köln des Vereins Deutscher Ingenieure am 16. Oktober 1930.)

(Eingeg. 21. Januar 1931.)

Während das Patent eine Erfindung betrifft und sich auf die einheitliche Lösung eines technischen Problems gründet, das in der Beschreibung und den Ansprüchen zum Ausdruck kommt, dient das Warenzeichen zur Kennzeichnung der Ware eines bestimmten Geschäftsbetriebes, indem es in mehrfacher Hinsicht, nämlich begrifflich, klanglich und (oder) bildlich, in dem Gedächtnis des Beschauers haftet und bei diesem beim Betrachten gleicher oder gleichartiger Waren, welche mit derselben oder einer verwechslungsfähigen Zeichendarstellung bezeichnet sind, die Erinnerung an den Geschäftsbetrieb des Zeicheninhabers erweckt. Das Warenzeichen zerfällt daher nach deutschem Recht in zwei Bestandteile, nämlich 1. die Warenzeichendarstellung und 2. das Warenverzeichnis. Änderungen von Warenzeichen können daher diese beiden Bestandteile betreffen und sich auf den Schutzmfang des Zeichens sowohl in bezug auf Verwechslungsfähigkeit der Darstellung als auch auf Gleichartigkeit der Waren erstrecken. Nachdem neuerdings J. L. Seligsohn eingehend auf Erklärungen, Beschränkungen und Verzichte im Warenzeichenverfahren eingegangen ist¹⁾, seien im folgenden Änderungen des Warenzeichens und deren Wirkung auf den Schutzmfang geschildert, wobei sich Wiederholungen nicht vermeiden lassen, im wesentlichen jedoch auf Punkte besonders eingegangen werden soll, die Seligsohn nur gestreift hat oder wo seinen Ergebnissen im vollen Umfang nicht beigetreten werden kann.

A. Warenzeichendarstellung.

Während Abänderungen des Patentanspruchs aus der Beschreibung zu schöpfen sind und sich im Rahmen des in der Anmeldung geoffenbarten einheitlichen Erfindungsgedankens halten müssen, fehlt bei Warenzeichen gewöhnlich die Beschreibung, so daß Abänderungen nicht daraus geschöpft werden können. Jede Änderung der Warenzeichendarstellung vermag den Eindruck in drei gänzlich verschiedenen Richtungen, nämlich in begrifflicher, klanglicher und bildlicher

Hinsicht, zu beeinflussen. Bei der Warenzeichendarstellung ist also die Änderung von ungleich größerer Wirkung als bei der Patentanmeldung. Aus diesen Gründen erklärt es sich, daß das Patentamt Änderungsanträge von Warenzeichen nur in besonderen Fällen entspricht; es hat frühzeitig die hierfür maßgeblichen Grundsätze bekanntgegeben²⁾. Nach patentamtlicher Praxis darf durch die Änderung der wesentliche Inhalt nicht beeinträchtigt werden.

Dieser Grundsatz scheint in der älteren patentamtlichen Rechtsprechung peinlich befolgt zu sein, denn die Zahl der bekanntgewordenen, vom Patentamt zurückgewiesenen³⁾ Änderungsanträge überwiegt.

Die Änderungen können darin bestehen, daß ein Bestandteil hinzugesetzt oder gestrichen oder durch einen anderen Bestandteil ersetzt wird. Dahin gehende Anträge erfolgen bei Anmeldungen meist, um das Warenzeichen eintragungsfähig zu machen, falls ihm in der ursprünglichen Form absolute oder relative Versagungsgründe entgegenstehen. Diese Änderungen sind jederzeit bis zur Eintragung zulässig. Eine Caesur wie beim Patenterteilungsverfahren (P. G. § 20, Abs. 3) besteht nicht. Es ist demnach gleichgültig, ob das Widerspruchsverfahren eingeleitet ist oder nicht⁴⁾.

In der Tat wird denn auch im Anmeldeverfahren diese Übung in weitgehendem Maße befolgt. Die geringe Zahl der bekanntgewordenen Entscheidungen⁵⁾ über zulässige Änderungen dürften wohl kaum der derzeitigen Übung entsprechen.

Anträgen auf Änderung bereits eingetragener Zeichen stand das Patentamt allerdings lange Jahre hindurch ablehnend gegenüber⁶⁾, trotzdem hier für den Zeicheninhaber unter Umständen mindestens ebenso

²⁾ Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1894/95, 234.

³⁾ Ebenda 1898, 96; 1899, 220, 228; 1902, 197; 1908, 299; 1929, 155.

⁴⁾ Ebenda 1908, 299. ⁵⁾ Ebenda 1896, 185. Zeichen 213 243, veröff. v. Wentzel in Markenschutz u. Wettbewerb 27, 515. Mitt. d. Verb. deutsch. Pat.-Anwälte 30, 98, 148, 174, 200.

⁶⁾ Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1897, 234; 1903, 236. Markenschutz u. Wettbewerb 17, 87.

¹⁾ Mitt. d. Verb. deutsch. Pat.-Anwälte 1929, 51.