

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.

große Interessen auf dem Spiel standen wie im Anmeldungsverfahren, wenn beispielsweise ein Zeichen seit der Eintragung in seinem Bestand gefährdet worden ist. Erst in neuester Zeit hat das Patentamt solchen Anträgen entsprochen, um Täuschungsgefahr von Zeichen auszuschalten⁷⁾), und zwar bemerkenswerterweise auch nach bereits erhobener Löschungsanregung nach § 8, Ziffer 2.

Anträge, welche auf die Darstellung eines gewöhnlichen Wortzeichens in besonderer Schrift, also in bildhafter Darstellung gehen, werden allerdings nach der Übung des Patentamts abgelehnt⁸⁾). Der umgekehrte Fall, wo also ein ursprünglich mit bildhafter Wirkung angemeldetes Wortzeichen in ein gewöhnliches Wortzeichen abgeändert werden sollte, ist nicht bekannt geworden.

Die Abänderung schwarzer Darstellungen in farbige dürfte vom Patentamt ebenfalls abgelehnt werden. Es wird darin im Zweifelsfall keine Verminderung, sondern eine Erweiterung des Schutzes erblickt. Diese Übung mag richtig sein, obwohl sie nicht mit der Fiktion in Einklang gebracht werden kann, daß das schwarz eingetragene Warenzeichen alle farbigen Darstellungen umfaßt⁹⁾). Der umgekehrte Fall, wo also das farbig angemeldete Zeichen schwarz eingetragen werden soll, ist nicht bekanntgeworden, auch im Schrifttum ist es, wie es scheint, nicht behandelt. Ist aber die Abänderung des schwarzen Zeichens in ein farbiges eine Erweiterung, so ist umgekehrt die Änderung des farbigen Zeichens in ein schwarzes eine Einschränkung, welche als statthaft zu erachten wäre, um so mehr, als nach herrschender Übung, der sich die Kommentatoren angeschlossen haben, die farbige Eintragung eines Warenzeichens die Darstellung des Warenzeichens in allen anderen Farben, demnach auch in Schwarz, umfaßt.

Für die Wirkung der Abänderungen der Zeichendarstellung auf den Schutzbereich des Zeichens ist mit der herrschenden Lehre und der Rechtsprechung zwischen der positiven und negativen Funktion des Zeichenrechts zu unterscheiden. Das positive Benutzungsrecht erschöpft sich in der Benutzung des Zeichens, wie es eingetragen bzw. abgeändert ist. Die negative Funktion, das Verbietungsrecht, umfaßt alle verwechslungsfähigen Darstellungen.

Soweit die Verwechslungsfähigkeit sich auf den begrifflichen Inhalt des Zeichens bezieht, so wird im allgemeinen eine Einschränkung in der Zeichendarstellung auch eine Einschränkung des Verbietungsrechtes nach sich ziehen. Anders dagegen die klangliche und insbesondere bildliche Wirkung, welche ebenfalls stets oder fast stets durch Änderungen beeinflußt wird. Wird beispielsweise ein Warenzeichen erst nach Hinzufügen des Wortes „Max“ oder „Ritter“ eingetragen, so kann dieser Bestandteil später so hervortreten, daß der Schutzbereich sich auf andere, den gleichen Bestandteil enthaltende Zeichen erstreckt, welche in klanglicher Hinsicht verwechslungsfähig sind. Hier tritt also durch die Zeichenänderung mindestens eine teilweise Erweiterung des Verbietungsrechtes ein.

7) Siehe Wentzel, Markenschutz u. Wettbewerb 27, 511 ff.
8) Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1902, 197.

9) R. G. St. V, 25. 6. 07, Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1908, 39; R. G. Z. I, 6. 10. 97, ebenda 1897, 255; R. G. Z. II, 20. 3. 25, Markenschutz u. Wettbewerb 24, 200. Anders allerdings: R. G. Z. II, 24. 1. 99, Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1899, 179; R. G. St. IV, 23. 1. 00, ebenda 1900, 331; R. G. Z. II, 30. 10. 08, ebenda 1909, 37; R. G. Z. II, 6. 5. 13, ebenda 1913, 314.

10) Mitt. d. Verb. dtsh. Pat.-Anwälte 1930, 98, 148.

Besonders beeinflußt wird aber durch die Zeichenänderung die Verwechslungsgefahr in bildlicher Hinsicht. Dies zeigt deutlich der Fall „Stolpa-Seife“, von dem Wentzel¹¹⁾ berichtet. Ein farbiges, kombiniertes Wort-Bildzeichen wurde im Prüfungsverfahren dadurch abgeändert, daß das Wappen der Stadt Stolp nach Beauftragung aus § 4, Z. 2, WZG., entfernt wurde; an seiner Stelle blieb ein Fleck mit den Konturen des Wappens. Das eingetragene Warenzeichen erschien in dieser Darstellung mit dem bekannten Spatenzeichen der Spatenbrauerei verwechslungsfähig, wovon bei dem ursprünglichen Zeichen keine Rede sein konnte. Also auch hier tritt wieder durch die Änderung des Zeichens mindestens eine teilweise Erweiterung, vielleicht auch nur eine Verschiebung des Schutzbereichs ein.

Die Abänderung von reinen Wortzeichen in solche mit bildhafter Wirkung scheint begrifflich und klanglich keine Veränderung der Verwechslungsgefahr und demnach des Ausschlußrechts zu bewirken. In bildlicher Hinsicht tritt allerdings eine Erweiterung ein. Im umgekehrten Fall dürfte demnach in bildlicher Hinsicht der Schutzbereich nur eingeschränkt werden, so daß ein dahingehender Abänderungsantrag unbedenklich erscheint.

Bei der Abänderung schwarzer Zeichen in farbige erfährt der Schutzbereich des Zeichens nach der Richtung verwechslungsfähiger Farbenzusammensetzungen eine Erweiterung. Ob allerdings der Schutzbereich der zeichnerischen Darstellung dabei beeinflußt bleibt, erscheint fraglich; möglicherweise wird er eingeschränkt, da doch unter Umständen die zeichnerische Darstellung von einer entsprechenden Kolorierung in den Hintergrund gedrängt wird.

Ähnlich auch wieder beim umgekehrten Fall, wo das farbig angemeldete Zeichen schwarz eingetragen werden soll. Hier tritt zweifelsolne in bezug auf die Farbenwirkung eine Einschränkung des Schutzbereiches ein, wahrscheinlich aber in bezug auf die zeichnerische Darstellung eine Erweiterung, da bei der schwarzen Darstellung die zeichnerische Darstellung besonders hervortritt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß in den meisten Fällen eine Änderung des Warenzeichens gleichzeitig die Verwechslungsgefahr und damit den Schutzbereich in bestimmter Richtung erweitert; hierbei tritt meist auch gleichzeitig eine Einschränkung des Schutzbereichs in anderer Richtung ein, so daß im Endergebnis eine Verschiebung des Schutzbereichs resultiert.

B. Das Warenverzeichnis.

Das Warenverzeichnis enthält eine Zusammenstellung von Waren, welche nach Beschaffenheit (Rohstoff, Formgebung) und (oder) Verwendungszweck bestimmt sind. Es kann eine Warengattung oder einige oder sämtliche von dieser Gattung umfaßte Warenarten enthalten. Die Warenarten unterscheiden sich von den Gattungen durch zusätzliche Merkmale, welche sich auf den Rohstoff, die Form oder den Verwendungszweck beziehen. Dies erinnert etwas an den Patentanspruch, der bald konstruktiv, bald funktionell gefaßt sein kann. Die Parallele besteht auch darin, daß jederzeit von der Gattung auf die Art eingeschränkt werden kann, indem ein Merkmal hinzugefügt wird. Die Abänderungen können demnach nur Einschränkungen der Waren auf besondere Beschaffenheit und besonderen Verwendungszweck betreffen. Hier ist demnach wie bei der Patent-

11) Wentzel, l. c.

anmeldung ein bestimmter Rahmen für die Abänderungen vorhanden.

Die Abänderungen des Warenverzeichnisses können, soweit sie einschränkender Art sind, jederzeit erfolgen. Sie geschehen auf Antrag, um absolute oder relative Versagungsgründe zu beheben; auf Grund von Vereinbarungen, um einen Widerspruch zu beseitigen, und nach der Eintragung, wenn das Zeichen nicht mehr im vollen Umfang aufrechterhalten werden soll oder wenn es zum Teil in seinem Bestand gefährdet ist. Die Einschränkung erfolgt weiter von Amts wegen bei festgestellter Kollision im Anmeldeverfahren und bei der Erneuerung, falls ungenügende Klassengebühren entrichtet werden, und schließlich auf Grund eines rechtskräftigen Urteils.

Die Schutzwirkung erstreckt sich auf alle mit den eingetragenen gleichartigen Waren. Nach patentamtlicher Praxis sind Waren gleichartig, wenn sie in bezug auf Beschaffenheit und Verwendungszweck, Art und Ort der Herstellung, Ort des regelmäßigen Vertriebs und Kundenkreis derart übereinstimmen, daß Verwechslungen im Verkehr zu befürchten sind.

Nicht gleichartig sind in der Regel Rohstoff, Zwischen- und Fertigfabrikat. Regelmäßig gleichartig ist Warengattung mit einer bestimmten Art und umgekehrt, während die Arten untereinander bald gleichartig, bald ungleichartig sind. So sind z. B. Musikinstrumente einerseits gleichartig mit Mundharmonikas und Sprechmaschinen anderseits, während die beiden letztgenannten Waren untereinander ungleichartig sind. Ähnlich sind auch wieder Mineralöle und Speiseöle ungleichartig, beide jedoch wiederum gleichartig mit der Warengattung „Öle“.

Die weitaus häufigste Abänderung eines Warenverzeichnisses besteht in der Einschränkung der Warengattung auf eine oder mehrere Warenarten, was stets statthaft ist¹²⁾. Eine derartige Änderung kann unter Umständen das Warenzeichen erst, wenn auch in beschränktem Umfang, eintragungsfähig machen, wenn das ältere Gegenzeichen eine Warenart betrifft und das jüngere zunächst für die Warengattung angemeldet war. War also beispielsweise ein Zeichen für Mineralöle eingetragen, und eine Ölmühle meldet später dasselbe Zeichen für „Öle“ schlechthin an, so wird das angemeldete Zeichen erst durch die Beschränkung des Warenverzeichnisses auf „Speiseöle“ eintragungsfähig.

In diesem Zusammenhang ist auch der Fall *Regent*¹³⁾ zu erwähnen, der in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert ist. Hier wurde nach der Eintragung das Warenverzeichnis berichtigt und mit dem materiellen Recht in Einklang gebracht. Zunächst war im Warenverzeichnis die Ware „Schleifmittel“ aufgeführt worden. Im Laufe des Verfahrens war auf „Putz-, Polier- und Schleifsteine“ eingeschränkt worden, welche nach Ansicht des Patentamts von dem Begriff „Schleifmittel“ umfaßt werden. Da ein Verzicht auf diese Waren nicht als vorliegend erachtet wurde, erfuhr die ursprüngliche fehlerhafte Eintragung in die Rolle einer nachträglichen Berichtigung. In der Folge führte die Feststellung der Priorität des Warenzeichens im Umfang des endgültigen Warenverzeichnisses zu einem unerfreulichen Kompetenzstreit zwischen Patentamt und Reichsgericht.

Sehr oft wird nach eingeleittem Kollisionsverfahren das Warenverzeichnis derart eingeschränkt, daß das Warenverzeichnis durch die Wendung „unter Aus-

¹²⁾ R. G. Z. II, Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1900, 379. Markenschutz u. Wettbewerb 10, 168.

¹³⁾ Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1924, 64 ff.

schluß von“ oder „ohne Ausdehnung auf“ eine bestimmte Warenart ergänzt wird.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß solche einschränkenden Abänderungen des Warenverzeichnisses das Benutzungsrecht des Zeichens ebenfalls einschränken. Der Schutzbereich, d. h. das Verbietungsrecht, wird durch eine derartige Ausschließung regelmäßig auf diejenigen Waren eingeschränkt, welche mit den noch im Warenverzeichnis verbliebenen Waren gleichartig sind. Die mit der ausgeschlossenen Ware gleichartigen Waren scheiden für die Beurteilung des Schutzbereichs des Zeichens aus, es sei denn, daß diese Waren immer noch ganz oder teilweise mit den noch im Warenverzeichnis verbliebenen Waren gleichartig sind. Unter Umständen erstreckt sich dann der Schutzbereich auch auf die ausdrücklich ausgeschlossene Ware, falls diese mit den vor dem Ausschlußvermerk stehenden Waren gleichartig ist. Das Reichspatentamt hat schon frühzeitig diese Frage entschieden¹⁴⁾, und auch das Reichsgericht hat neuerdings¹⁵⁾ zu einem Teil der Frage Stellung genommen.

So umfaßt der Schutzbereich des Warenverzeichnisses „Rauch-, Kau- und Schnupftabak ohne Ausdehnung auf Zigaretten“ zwar noch die Ware Zigaretten, denn diese sind gleichartig mit Rauch-, Kau- und Schnupftabak, nicht aber „Zigarettenpapier“, weil dieses nur mit der ausdrücklich ausgeschlossenen Ware Zigaretten gleichartig ist. Anders aber bei dem Warenverzeichnis „Öle unter Ausschluß von ätherischen Ölen“. Hier fallen ätherische Öle und natürlich die damit gleichartigen Waren, wie z. B. Parfümerien und kosmetische Mittel, außerhalb des Schutzbereichs, denn sie sind nicht mit den übrigen Ölen gleichartig.

Als Kuriosum sei erwähnt, daß Einschränkungen des Warenverzeichnisses unter Umständen auch eine Erweiterung des Schutzbereichs des Warenzeichens zur Folge haben können. Die Warengattung „Garn“ ist als Ausgangsstoff für Textilien nicht gleichartig mit den Fertigfabrikaten „Strumpfwaren, Trikotagen und Bekleidungsstücke“. Schränkt man nun zulässigerweise die Warengattung „Garn“ auf die Spezies „kunstseidene Garne“ ein, so umfaßt der Schutzmfang noch immer alle Garne aus anderen Rohstoffen, wie z. B. aus Baumwolle, Wolle usw. Es tritt aber außerdem noch eine Erweiterung des Verbietungsrechts ein, das sich auf kunstseidene Stoffe, Strümpfe, Trikotagen, Bekleidungsstücke u. dgl. erstreckt, nachdem *kunstseidene* Ausgangsstoffe, Zwischen- und Fertigfabrikate untereinander nach neuester Praxis des Patentamts als gleichartig erklärt sind¹⁶⁾.

Schlussbetrachtung.

Im vorstehenden konnte gezeigt werden, daß Abänderungen von Warenzeichen zumeist eine wenigstens teilweise Erweiterung des Schutzbereichs zur Folge haben. Es könnte sich daraus für das Reichspatentamt die Forderung herleiten, mit der bisherigen Praxis zu brechen. Dem stehen aber schwerwiegende Nachteile entgegen. Die Priorität der formalen Warenzeicheneintragung ist unter dem Einfluß der gegenwärtigen Rechtsprechung der ordentlichen Gerichte dem durch die Benutzung des Zeichens erworbenen Ausstattungsschutz gegenüber immer mehr bis zur praktischen Bedeutungslosigkeit¹⁷⁾.

¹⁴⁾ B. A. I, Bl. f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1902, 197.

¹⁵⁾ R. G. Z. II, Markenschutz u. Wettbewerb 29, 68.

¹⁶⁾ B. A. I, ebenda 30, 144.

¹⁷⁾ Ebenda 1928, 451.

in den Hintergrund getreten. Solange also diese Rechtsprechung anhält, fällt ein Bedürfnis für eine Änderung der derzeitigen Übung des Reichspatentamts weg.

Hinzu kommt noch, daß der Schutzmfang eines Zeichens nicht etwa wie beim Patent etwas Festumrissenes, sondern mit der Auffassung der Verkehrskreise veränderlich ist; starke Zeichen werden schwach, schwache Zeichen können stark werden, ja sogar Beschaffenheitsangaben können für die Waren eines Geschäftsbetriebs kennzeichnend werden. Desgleichen ist

die Verkehrsanschauung über die Gleichartigkeit der Waren wandelbar.

Bei der gegenwärtigen Rechtsprechung der ordentlichen Gerichte bestehen aber auch keine Bedenken, wenn künftighin das Reichspatentamt im Einklang mit seiner sonstigen Praxis Anträgen nicht weiter grundsätzlich ablehnend gegenüberstünde, welche die Abänderung farbiger Zeichendarstellungen in Schwarz oder von Wortzeichen mit bildhafter Wirkung in reine Wortzeichen betreffen.

[A. 11.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung kleinsten Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK und HERMANN LUX (experimentell mitbearbeitet von FRIEDRICH CUCUEL und FRANZ GERSTNER)¹⁾.
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 14. Januar 1931.)

Erfahrungen, die wir neuerdings bei der Bestimmung kleinsten Quecksilbermengen (von der Größenordnung 1 γ [$1/1000$ mg] und darunter), z. B. bei Untersuchungen über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei tiefen Temperaturen²⁾ machten, bewiesen, daß die bisherigen Analysenverfahren in mancher Hinsicht nicht befriedigen können, und veranlaßten uns, die Angelegenheit noch einmal gründlich zu behandeln.

Auf die Notwendigkeit, so kleine Quecksilbermengen, z. B. in Harn und Stuhl, in der Laboratoriumsluft, in tierischen Organen, möglichst genau zu bestimmen, waren wir bei der Beobachtung der gesundheitlichen Schädigungen gestoßen, welche die lange Einwirkung von Quecksilber auch in größter Verdünnung hervorruft. Nach mehreren andersgerichteten Versuchen, wobei wir uns u. a. auch bemühten (III), das Quecksilber in metallischer Form in enge Capillaren hineinzentrifugieren und so zu messen (es gelang damals nicht, Mengen unter 1 γ restlos zu vereinigen), benutzten wir (II) ein colorimetrisches Verfahren, das sich auf die von Cazeneuve³⁾ entdeckte und schon von Ménière⁴⁾ analytisch verwertete Färbung gründete, die Diphenylcarbazid mit Spuren von Quecksilbersalz gibt. Wir ersetzen (III) das Carbazid durch das daraus schon an der Luft durch Oxydation entstehende Diphenylcarbazon, das sich als der eigentliche Reaktionsträger erwies, und trieben durch verschiedene Maßnahmen, Anwendung eines Mikrocolorimeters, Colorimetrieren bei gelbem Licht, Zugeben von etwas Harnstoff zur Lösung (IV), die Genauigkeit möglichst weit. Wie Beleganalysen (III, 548) mit reiner Sublimatlösung zeigten, lassen sich auf diese Weise Mengen bis herunter zu 0,05 γ Quecksilber bestimmen. In der Praxis hat

¹⁾ Vgl. unsere früheren Mitteilungen: I. A. Stock und R. Heller, Ztschr. angew. Chem. 39, 466 [1926]; II. A. Stock und E. Pohland, ebenda 39, 791 [1926]; A. Stock und W. Zimmermann, ebenda 41, 547 [1928] (III.) und 42, 429 [1929] (IV.). Im folgenden als I, II, III, IV angeführt.

²⁾ A. Stock und W. Zimmermann, Monatsh. Chem. 53/54, 786 [1929] und 55, 1 [1930]. Wie wir inzwischen feststellten und an anderer Stelle demnächst ausführlicher mitteilen werden, sind die dort erwähnten Unstimmigkeiten zwischen den berechneten und gefundenen Dampfdrucken bei -60° hauptsächlich auf merkwürdige Schwierigkeiten zurückzuführen, die auftreten, wenn man quecksilberübersättigte Gase bei der tiefen Temperatur vom Quecksilberüberschuß befreien will. Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich von Kurt Müller (Ztschr. Physik 65, 739 [1930]) veröffentlicht.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1478 [1900].

⁴⁾ Ebenda 146, 754 [1908].

man es selten von vornherein mit Quecksilberchlorid zu tun. Auch liegt kaum jemals gleich ein so kleines Volum Lösung vor, wie man es für die Mikrocolorimetrie braucht ($\frac{1}{2}$ cm³). Wir schlugen deshalb das Quecksilber aus der Chloridlösung, die wir durch Lösen des Metalls in Chlorwasser oder nach Beliandeln von Harn, Stuhl, tierischen Organen u. dgl. mit Chlor⁵⁾ schließlich erhielten, zunächst auf einen Kupferdralit nieder und destillierten es von diesem in einem Glasröhren (Abb.: III, 548; 6 mm weit, etwa 10 cm lang, Mitte verengt und mit fließendem Wasser gekühlt) unter Einhalten bestimmter Vorsichtsmaßregeln ab. Das Destillat wurde dann mit Chlorwasser oder — besser! — mit trockenem Chlor⁶⁾ in Quecksilber II-chlorid verwandelt und als solches bei kleinem Lösungsvolum colorimetrisch bestimmt. Mengen unter 0,05 γ Quecksilber, die zum Colorimetrieren nicht mehr hinreichten, ließen sich nach Überführen in Jodid noch erkennen und einigermaßen schätzen, bis hinab zu 0,007 γ Quecksilber (III).

Ist das Quecksilber in einer großen Substanzmenge, etwa in einer Tagesportion Harn oder Stuhl, zu bestimmen, so muß es zunächst konzentriert werden. Wir benutzten dabei (I) im wesentlichen folgenden Arbeitsgang: Chlorbehandlung wie erwähnt; Vertreiben des Chlors mit Kohlendioxyd; Zugeben von 20 mg Kupfer als Sulfat; Ausfällen von CuS + HgS mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung; Abfiltrieren oder Abzentrifugieren des (noch nicht reinen) Sulfidniederschlags; Wiederauflösen in Chlorwasser; nochmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wiederaufnehmen in wenig Chlorwasser; vollständiges Vertreiben des Chlors mit Kohlendioxyd; Ausfällen des Quecksilbers auf Kupfer bei Gegenwart von etwas Oxalsäure und Ammoniumoxalat (zur Erzielung eines reinen Quecksilberdestillates); weiter wie oben angegeben: Abdestillieren, Chlorieren, Colorimetrieren des Quecksilbers. Daß dieses umständliche Verfahren, wie Probeanalyse lehrten, nicht ganz quantitativ arbeitete, war nicht weiter erstaunlich. Wir fanden (I) bei der Analyse von 1 l Wasser, dem 100 γ Quecksilber als Chlorid zugesetzt waren, nur 72 γ, bei 740 cm³ und 1100 cm³ an und für sich quecksilberfreiem Harn mit ebenfalls je 100 γ Queck-

⁵⁾ In solchen Fällen leiteten wir (I) in die betreffende Flüssigkeit oder wässrige Suspension $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur und eine bis mehrere Stunden bei 70 bis 80° Chlor ein.

⁶⁾ R. Thilenius und R. Winzer, Ztschr. angew. Chem. 42, 284 [1929]. Vgl. hierzu IV.