

deren Staatsvertrag) in Anspruch genommen wurde, so mußte früher die englische Anmeldung streng der ausländischen in ihrer ursprünglichen Gestalt entsprechen. Hier hatte schon die neuere Rechtsprechung Wandel geschaffen⁴⁾. Die neue Praxis wird jetzt durch Abänderung der section 91 bestätigt. Solche ausländischen Anmeldungen, die als Ganzes eine einheitliche Erfindung zum Gegenstand haben, können innerhalb des von der ältesten von ihnen begründeten Prioritätsjahres zu einer einzigen englischen Anmeldung zusammengefaßt werden, als deren Anmeldetag die Priorität der ersten ausländischen Anmeldung gilt. Ausdrücklich wird aber bestimmt, daß bei der Beurteilung der Gültigkeit des Patents und sonstiger Fragen das Patentamt und die Gerichte die verschiedenen zugrunde liegenden Prioritäten einzeln zu würdigen haben.

Anmeldungen mit ausländischer Priorität wurden, falls sie nicht bei Ablauf der Prioritätsfrist bereits „accepted“, d. h. für die Zwecke des Einspruchs bekanntgemacht waren, zur öffentlichen Einsichtnahme ausgelegt (laid open to public inspection). Dieser Zeitpunkt ist jetzt um sechs Monate hinausgeschoben worden, d. h. bis zum Ablauf von 18 Monaten seit dem Datum der ersten prioritätsbegründenden ausländischen Anmeldung.

5. Prioritätsverschiebung.

Als Anmeldetag eines Patents gilt üblicherweise der Tag der tatsächlichen Niederlegung der Anmeldung bei der Behörde, soweit nicht auf Grund bestimmter gesetzlicher Tatbestände ein hiervon abweichendes Datum festzusetzen ist, was aber jedenfalls dem Belieben des Anmelders entzogen ist. Einzig die Schweiz kannte bisher die Einrichtung, daß der Anmelder vor der Patenterteilung beantragen kann, das ursprüngliche Anmeldungsdatum durch ein beliebiges späteres, dem Tage der Antragstellung jedoch nicht nachgehendes Datum zu er-

⁴⁾ Vgl. „Gesetze, Verordnungen, Entscheidungen“, diese Ztschr. 45, 483 [1932].

setzen (Artikel 29). Diesem Beispiel ist nun England gefolgt, allerdings nicht ganz so weitgehend. Nach section 3 Absatz 4 kann der Anmeldetag auf Antrag des Anmelders vor der acceptance der Anmeldung um einen Zeitraum bis zu sechs Monaten verschoben werden.

Diese Bestimmung ist hauptsächlich für solche Anmeldungen von Interesse, die ohne Beanspruchung einer ausländischen Priorität eingereicht werden.

6. Fristen.

a) Die acceptance mußte bisher innerhalb von 15 Monaten seit Einreichung der Anmeldung in England erfolgen, falls diese nicht verfallen sollte. Eine Verlängerung der Frist bis auf 18 Monate konnte durch gebührenpflichtigen Antrag erhalten werden. Die Fristen betragen jetzt 18 bzw. 21 Monate.

b) Für die Siegelung (den formellen Abschluß des Erteilungsverfahrens durch Ausfertigung der Urkunde) galten entsprechende Fristen von 18 bzw. 21 Monaten. Diese sind auf 21 bzw. 24 Monate heraufgesetzt worden.

c) Die Einspruchsfrist betrug wie in Deutschland zwei Monate. Sie kann von jetzt ab um einen Monat verlängert werden, jedoch muß ein hierauf gerichteter gebührenpflichtiger Antrag innerhalb der Zwei-monatsfrist beim Patentamt gestellt werden.

d) Gegen das erteilte Patent konnte bisher innerhalb von zwei Jahren seit seiner Anmeldung Zurücknahme klagt beim Patentamt gestellt werden; danach sind nur noch die Gerichte für Angriffe auf das Patent zuständig. Diese Frist hat sich als zu kurz erwiesen, da ja das Patent erst 21 Monate nach der Anmeldung gesiegelt zu sein brauchte (vgl. oben). Sie ist daher verlängert worden und beträgt jetzt ein Jahr seit der Siegelung des Patents.

Die vorstehende kurze Darstellung läßt erkennen, daß die englische Patentreform von fortschrittlichem Geist getragen ist und Anregungen zu geben vermag.
[A. 93.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung kleiner Fettsäuremengen auf konduktometrischem Wege nach einer visuellen Methode.

Von Prof. Dr. G. JANDER und K. F. WEITENDORF,
Allgemeines Chemisches Universitätslaboratorium Göttingen.

(Eingeg. 30. Juli 1932.)

1. Allgemeines über das Ziel der Untersuchungen.

Im Verlaufe der Untersuchungen über Seifenlösungen ergab sich immer wieder die Notwendigkeit, kleine Mengen verschiedener, höherer Fettsäuren oder fettsaurer Alkalisalze möglichst schnell und exakt maßanalytisch zu bestimmen. Die bisher vorgeschlagenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Fettsäuren oder ihrer Alkalisalze setzen alle das Vorhandensein etwas größerer Substanzmengen voraus und ergeben große Fehler, wenn nur wenige Milligramme Substanz zur Verfügung stehen.

Bei unseren Versuchen lag in der wässrigen Lösung außer dem fettsauren Alkali fast immer ein mehr oder minder großer Überschuß an freiem Alkalihydroxyd und fremdem Neutralsalz (Natriumchlorid) vor. Nach R. Cohn¹⁾ kann man nun in wässriger Lösung den Überschuß an Lauge in der Hitze unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit eingestellter Salzsäure zurücktitrieren. Die Neutralisation ist gerade dann er-

reicht, wenn die tiefrote Farbe der Flüssigkeit einer blaß-roten, die sich kaum von weiß unterscheidet, Platz gemacht hat. Um die Titration quantitativ zu Ende zu führen, gibt man Methylorange hinzu und titriert mit Säure weiter bis zur Rotfärbung. Diese Methode erwies sich aber bei Mengen von nur 10–25 mg Fettsäure als unanwendbar. Einerseits veranlaßt der Carbonatgehalt der Lauge erhebliche Fehler; man verbraucht immer zu viel Säure und erhält zu hohe Werte. Andererseits ist das Gebiet der Farbänderung des Phenolphthaleins von tiefrot in fast farblos unter den vorliegenden Bedingungen zu breit und der Titrationsendpunkt daher nicht sicher festzulegen.

Ferner wurden mit folgender Konventionsmethode²⁾ Versuche gemacht: die wässrige Seifenlösung wird mit einem Überschuß an Mineralsäure versetzt und mehrfach mit Petroläther ausgeschüttelt. Die so erhaltenen Auszüge werden vereinigt und eingedampft. Der Rückstand,

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3783 [1905].

²⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Band III [1923], S. 558.

die freie Fettsäure, wird im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so erzielten Werte waren aber durchweg zu niedrig.

Das letzte und wohl gebräuchlichste Verfahren arbeitet in der Weise, daß man die nach der Konventionsmethode gewonnene freie Fettsäure in wässrigem Alkohol löst und mit Phenolphthalein und wässriger Natronlauge in der Kälte bis zur Rosafärbung titriert. Hierbei muß die Lösung mindestens 50% Alkohol enthalten, da sonst die entstehende Seife bereits zu stark hydrolysiert ist und zu wenig Natronlauge verbraucht wird. Die so erhaltenen Werte sind noch relativ die besten, aber doch recht schwankend. Verursacht werden die Fehler teilweise durch Verluste beim Ausschütteln mit dem Schütteltrichter und vor allen Dingen durch den Kohlen säuregehalt der Luft, der sich bei wenigen Milligrammen Fettsäure außerordentlich störend bemerkbar macht. Nicht zu vernachlässigen ist auch der Säuregehalt des Alkohols. Außerdem ist der Indikatorumschlag nicht genügend scharf³⁾.

Um geringe Fettsäuremengen — zwischen 10 und 25 mg — quantitativ zu erfassen, mußten wir darauf bedacht sein, alle angedeuteten Fehlerquellen auszuschalten.

2. Die Grundlagen der neuen Bestimmungsmethode.

Um die beim Ausschütteln entstehenden Fehler auszuschalten, wird die Seifenlösung in einer besonderen, unten näher beschriebenen Apparatur extrahiert. Die extrahierte Fettsäure wird nach dem Verdampfen der Extraktionsflüssigkeit in Alkohol gelöst und mit carbonatfreier, alkoholischer Natronlauge konduktometrisch⁴⁾ titriert. Die nach Zusatz eines Reagensanteils jedesmal erhaltenen Leitfähigkeitswerte bzw. die Ausschläge des Galvanometers der Leitfähigkeitsapparatur werden in einem Koordinatensystem in Abhängigkeit von der Anzahl Kubikzentimeter hinzugesetzter Natronlauge eingetragen. Es ergeben sich Kurvenbilder nach Art von I bei Abbildung 2. Die Kurve setzt sich aus drei geraden Teilstücken zusammen, von denen jedes einer besonderen Reaktion entspricht. Der erste steile Abfall von 0 bis A wird hervorgerufen durch die starke Leitfähigkeitsverminderung, welche auf die Neutralisation einer kleinen Menge absichtlich hinzugefügter Salzsäure zurückzuführen ist. Bei A setzt die Neutralisation der Fettsäure ein; bei B ist sie beendet. Der steilere Anstieg BC wird durch das schnelle Zunehmen der Leitfähigkeit infolge des wachsenden Überschusses an Natronlauge hervorgerufen. Die Projektion des Kurvenstückes AB auf die Abszisse stellt die Menge Natronlauge dar, welche für die Neutralisation der Fettsäure erforderlich ist. Das konduktometrische Verfahren besitzt den Vorteil, daß — auch wenn nur kleinere Fettsäuremengen vorliegen — die Unsicherheit der Erkennung des Titrationsendpunktes wegfällt, die bei der Verwendung von Farbindikatoren vorhanden ist.

3. Die Extraktions- und die Titrationsapparatur.

Die zu untersuchende Seifenlösung wird quantitativ in den inneren Zylinder B des Extraktionsapparates (Abb. 1) gebracht, mit Salzsäure übersäuert und so weit mit Wasser aufgefüllt, daß sich der Flüssigkeitsspiegel gut 1 cm unter der Öffnung des Abflußrohres E befindet. Sodann wird das durch einen Korkstopfen gehende Trichterrohr C mitsamt der Glasspirale D in den Zylinder B eingeführt.

³⁾ Vgl. auch Poethke, Konduktometrische Studien, Ztschr. analyt. Chem. 86, 399 [1931].

⁴⁾ Vgl. auch Gehrke u. Willrath, Ztschr. angew. Chem. 42, 988 [1929].

Das zur Spitze ausgezogene Ende des Trichterrohres C befindet sich unmittelbar unter der unteren Öffnung einer locker aufsitzenden Spirale D. Dieser innere Teil der Apparatur wird in den Dampfmantel A eingesetzt, der seinerseits mittels Schliff in den kurzen Hals eines Rundkolbens eingepaßt ist. Als Extraktionsflüssigkeit wird niedrigsiedender Petroläther (Sdp. = 48°) benutzt. Der aufsteigende Dampf kondensiert sich im Kühler K, welcher mittels Korkstopfen auf dem weiten Dampfmantelgefäß A aufsteht, fließt durch das Trichterrohr C und steigt durch die Glasspirale D hoch. Auf diese Weise durchstreicht er langsam ein relativ großes Volumen der zu extrahierenden Flüssigkeit und hält sie außerdem in dauerndem Umlauf.

Die quantitative Extraktion von z. B. 50 mg Caprinsäure dauert etwa 2 bis 3 h. Bei höher schmelzenden Fettsäuren, z. B. Palmitin- und Stearinsäure, ist es empfehlenswert, die Spirale fortzulassen, da sich sonst sehr leicht eine dünne Haut von fester Fettsäure an der Außenwand derselben festsetzt und der Extraktion entgeht. Allerdings dauert die Extraktion ohne Spirale etwas länger. Den Endpunkt der Extraktion erkennt man daran, daß die Lösung in B vollkommen klar geworden ist, und daß die durch die Spirale perlenden Petrolätherbläschen sehr klein geworden sind. Nach erfolgter Extraktion wird das Extraktionsmittel vorsichtig abgedampft.

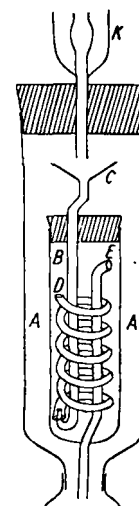


Abb. 1.

Für die konduktometrische Titration bedienen wir uns der Methoden der visuellen Leitfähigkeitstimation, die bereits mehrfach in früheren Abhandlungen⁵⁾ beschrieben worden sind.

Die Titrationen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Leitfähigkeitswerte waren sofort nach dem Zusatz der Reagenslösung konstant. Als Reagenslösung wurde eine 0,104 n methyllkoholische Natronlauge benutzt. Die Lauge war, wie Titrationen mit eingestellter Salzsäure bestätigten, absolut carbonatfrei. Die verwendete Bürette faßte 5 cm³ und war in 0,01 cm³ unterteilt. Sie besaß ein Vorratsgefäß, welches mit einem Natronkalkrohr verschlossen wurde.

4. Die praktische Durchführung der konduktometrischen Titrationen.

Die Fettsäure wird mit etwa 50 cm³ Alkohol in ein Leitfähigkeitsgefäß gespült. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurde etwas kohlen säurefreies, destilliertes Wasser hinzugegeben; die Alkoholkonzentration soll jedoch zum Schluß 75% nicht unterschreiten. Der angewandte Alkohol wurde vorher mehrere Stunden über Kalk gekocht, sodann unter kohlen säurefreiem Stickstoff abdestilliert und aufbewahrt. Auf diese Weise erhielten wir einen säure-, aldehyd- und kohlen säurefreien Alkohol; es wurde jedoch nie ein größerer Vorrat als für zwei, höchstens drei Tage hergestellt.

Daß die Reinigung des Alkohols von sauren Bestandteilen unbedingt notwendig ist und durch die angegebene Behandlung auch fast vollkommen erreicht wird, zeigen die Kurven II und III der Abbildung 2. Kurve II stellt die Änderung der Leitfähigkeit eines gereinigten Alkohols bei der Titration mit Natronlauge dar. 50 cm³ Alkohol wurden in ein vorher mit Stickstoff gefülltes Leitfähigkeitsgefäß gegeben, mit 25 cm³ Wasser versetzt und mit methyllkoholischer Natronlauge titriert.

Während der Titration wurde zur Fernhaltung der Luftkohlen säure Stickstoff über die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Die Kurve zeigt, daß nur 0,03 cm³ einer 0,104 n Natronlauge verbraucht werden, bevor die normale Leitfähigkeitssteigerung durch den Natronlaugezusatz beginnt.

⁵⁾ G. Jander u. O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstimation. Die Chem. Analyse, Band 26, Verlag Enke, Stuttgart 1929. Ztschr. Elektrochem. 35, 206 [1929].

Kurve III gibt die Titration eines nicht gereinigten Alkohols wieder. Hier wurden ebenfalls 50 cm³ Alkohol mit derselben Natronlauge wie oben titriert, jedoch nicht unter Stickstoffatmosphäre. Das erste Kurvenstück DE, bedingt durch die Neutralisation der im Alkohol enthaltenen Essigsäure und Kohlensäure, ergibt hier, wie

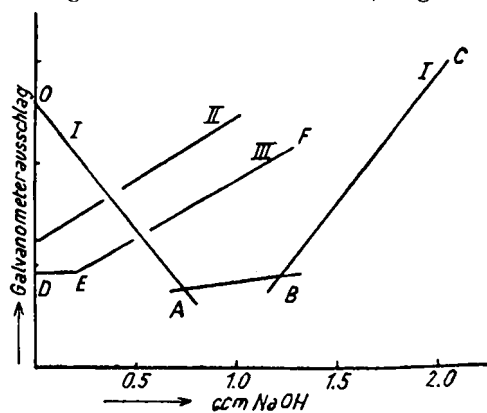


Abb. 2.

aus der graphischen Darstellung sofort ersichtlich ist, beträchtliche Fehler; der Laugenverbrauch beträgt etwa 0,2 cm³. Zur Neutralisation von 20 mg Caprinsäure ist rund 1 cm³ Natronlauge erforderlich; durch die im Alkohol enthaltenen Säuren zusammen mit dem Einfluß der Luftkohlensäure würde sich in dem angenommenen Falle ein Fehler von etwa 20% ergeben.

Nachdem die Fettsäure mit Alkohol quantitativ in das Leitfähigkeitsgefäß übergeführt worden ist, wird noch $\frac{1}{2}$ bis 1 cm³ $\frac{1}{10}$ Salzsäure hinzugefügt. Es läßt sich nämlich bei der Extraktion nicht ganz vermeiden, daß Spuren von Salzsäure vom Extraktionsmittel aufgenommen werden, deren Menge jedoch etwas vermehrt werden muß, damit der erste Teil der Titrationskurve exakt gezeichnet werden kann.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden bekannte Mengen verschiedener Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül angewandt. Diese höheren Fettsäuren waren alle in besonders sorgfältiger

Weise wiederholt gereinigt worden und als chemisch rein anzusehen. Proben von ihnen wurden abgewogen und in Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure extrahiert. Der Titer der methylalkoholischen Natronlauge war mit Salzsäure bekannter Normalität konduktometrisch eingestellt. Es ergaben sich ausnahmslos zufriedenstellende Werte, von denen einige in der folgenden Tabelle angeführt sind.

Art der Fettsäure	Eingewogene Menge Fett-säure mg	Laugenverbrauch		Differenz in Prozenten
		gefunden ccm	berechnet ccm	
Caprinsäure	13,76	0,76	0,765	—0,65
$C_9H_{17}COOH$	17,2	0,96	0,961	—0,10
	34,4	1,92	1,922	—0,10
Laurinsäure	12,0	0,57	0,575	—0,87
$C_{11}H_{21}COOH$	20,0	0,95	0,958	—0,84
	30,0	1,43	1,438	—0,55
Stearinsäure	8,0	0,27	0,271	—0,37
$C_{17}H_{33}COOH$	8,0	0,27	0,271	—0,37
	15,0	0,51	0,508	+0,39

Wie man sieht, lassen sich nach diesem Verfahren recht kleine Mengen von Fettsäuren noch recht gut quantitativ bestimmen. Es ist deutlich zu bemerken, daß sich der unvermeidliche Verlust mit wachsender Fettsäuremenge und mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäure verringert. Das letztere liegt wohl daran, daß sich die Verteilung der Fettsäure zwischen Wasser und Petroläther immer mehr zugunsten des Petroläthers verschiebt, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Fettsäure wird.

Von besonderem Vorteil dürfte die mitgeteilte Methode namentlich bei Bestimmungen wertvollerer Substanzen, ferner bei dunklen Fetten sein, die nach Hold e*) mit Alkaliblauf 6B oder Thymolphthalein als Indikator titriert werden, da bei gefärbten Lösungen der Umschlagspunkt nur schwer zu erkennen ist. [A. 74.]

*) Hold e, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 25, 73 [1918].

Eine Schnellmethode zur Prüfung von Salben und Chemikalien auf Quecksilber.

Von ELISABETH TORNOW.

Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München.

(Eingeg. 1. Juli 1932.)

Durch Zufall wurde Verf. darauf aufmerksam, daß die Salbe „Kernin“ Quecksilber enthält. Diese Salbe trug nur die Bezeichnung „schützt vor Sonnenbrand“ und hatte auf der Packung keinen weiteren Vermerk, der auf einen Quecksilbergehalt hinwies. Verschiedene Prüfungen auf Quecksilber führten dazu, eine schnelle Methode auszuarbeiten, die nebst Vorbereitung nur einige Minuten erfordert. Die ausgeführten Versuche stützen sich auf die bekannte Oxydation des Aluminiums durch Quecksilberverbindungen. Bei dieser Methode wirkt die Anwesenheit anderer Schwermetalle oder organischer Substanzen nicht störend, wenn die durch Amalgambildung erfolgende Oxydation des Aluminiums in einer geeigneten Lösung stattfindet¹⁾.

Als Substanz, welche die Oxydation unter allen Umständen schnell und einwandfrei ermöglicht, fand Verfasserin Natriumthiosulfat. Die Erklärung dafür ist in der Analogie der Fällbarkeit der Metalle durch Schwe-

felwasserstoff und der durch den elektrischen Strom zu suchen, denn bei der Bildung von Aluminiumamalgam handelt es sich um eine galvanische Abscheidung des Quecksilbers an einer eintauchenden Aluminiumfolie. Bei einer Lösung von Kernin in thiosulfathaltiger Kalilauge läßt sich deutlich beobachten, wie im Moment des Eintauchens der Aluminiumfolie eine Spaltung des Thiosulfats erfolgt. Die vorher fast farblose, etwas milchig getrübe Lösung wird sofort hellbraun gefärbt; auch der dabei entstehende Schaum nimmt diese Farbe an und kann auf der obersten Schicht sogar schwarzbraun werden. Außerdem tritt gleichzeitig deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch auf. Dieser durch Katalyse bewirkte Zerfall des Thiosulfats kann in einfachster Weise wie folgt formuliert werden: $Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2S + Na_2SO_4$. Daß intermediär eine Fällung als Quecksilbersulfid erfolgt, geht aus einer manchmal am oberen Rande entstehenden geringen schwarzen Abscheidung hervor. Die eben geschilderten Begleiterscheinungen wechseln je nach der Art der vorliegenden Quecksilberverbindung; sie sind von der Anwesenheit anderer Ionen abhängig, durch welche sie stark beeinflusst werden können.

¹⁾ E. Schmidt u. E. Tornow, Chem.-Ztg. 1932, 187 u. 206. E. Schmidt u. E. Tornow, Fortschr. d. Landwirtschaft. 1932, H. 2, S. 40.