

Richard Cellarius †.

Wieder hat die chemische Industrie den Verlust eines Mannes zu beklagen, dessen Name in der Geschichte der Chemie einen ehrenvollen Platz einnehmen wird. Am 7. Januar 1922 starb zu Offenbach a. M. Richard Cellarius.

Als Sohn des Großherzoglich hessischen Stabsquartiermeisters Georg Cellarius am 27. Januar 1857 zu Butzbach (Hessen) geboren, besuchte er die Oberrealschule zu Offenbach und von 1868 an das Gymnasium in Darmstadt, woselbst er im Herbst 1876 sein Abiturium machte. Nach erfüllter Militärpflicht bezog er im Herbst 1877 die Universität Gießen und studierte dort selbst Chemie und Naturwissenschaften. 1882 erhielt Cellarius nach bestandenen Examen die Fakultät als Lehrer für die Oberklassen von Gymnasien und Oberrealschulen. Im selben Jahre erwarb er den philosophischen Doktorgrad.

Cellarius wandte sich der anorganisch-chemischen Großindustrie zu und war zunächst als Betriebsführer in der „Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch“ in Ruysbroeck bei Brüssel und dann im Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Werk Wohlgelegen, tätig. Im Jahre 1888 ging er nach Rußland. Er trat zunächst als Direktor in die Aktiengesellschaft der chemischen Fabriken, Kohlengruben, Zement- und Kalkwerke vorm. Richard Hill in Jassenki, Gouv. Tula, ein, war dann Direktor in der chemischen Fabrik von Paul Aphanasjeffs Söhne in Sergiewski Passad bei Moskau und schließlich von 1908—1914 Direktor in der I. Russischen Superphosphatfabrik A.-G. in Mühlgraben bei Riga. Der ausbrechende Krieg bereitete seiner dortigen Tätigkeit ein jähes Ende.

Während seiner 32jährigen Tätigkeit in der chemischen Großindustrie, von denen er 26 Jahre als Direktor wirkte, betrafen seine Arbeiten hauptsächlich die Fabrikation von Schwefelsäure, Salpetersäure, Sulfat und Salzsäure, Soda, Antichlor, Chlorkalk, Alaun, schwefelsaure Tonerde, Tonerdehydrat, Wasserglas, Superphosphat, die Destillation des Holzes und die Herstellung von Essigsäure und Azetaten, Kupfer-, Eisen-, Zink-, Zinn-, Quecksilber-, arsensauren Salzen und Arsensäure, Chloroform, Alizarinöl, Goudron, Asphalt aus Säureharzen der Mineralölvereinigung und Chloroform.

Auf diesem reichen Tätigkeitsfelde gelang es Cellarius, in rastlosem Streben größere technische Erfolge zu erzielen. Eine Reihe von Patenten legt dafür Zeugnis ab. Seine Verbesserungen haben teils weite Verbreitung in der organisch-chemischen Großindustrie gefunden, teils sind sie in den von ihm geleiteten Betrieben zur Einführung gelangt. Auf dem Gebiete der Salzsäurekondensation hat sich Cellarius einen Namen gemacht durch die Einführung der sogenannten Cellarioustourills (D.R.P. Nr. 106023 von 1899) worüber der Erfinder in der Zeitschrift f. angew. Chemie 21, 104 [1908] nähere

Mitteilungen machte. Diese Tourills haben bekanntlich als Absorptions-, Kondensations- und Kühlgefäße infolge ihrer vorzüglichen Wirkungsweise in den meisten Betrieben der chemischen Großindustrie Eingang gefunden. Des weiteren führte er in die Salzsäuretourills die Schraubeneinsätze ein, die dem Gasstrom eine drehende Bewegung erteilen und dadurch eine ideale Absorption bewirken sollen, ferner eine Gaszentrifuge mit Waschvorrichtung zur Befreiung des Rohgases der Sulfatöfen von Schwefelsäure und anderen Verunreinigungen.

Durch seine vielseitigen Erfolge spielte Richard Cellarius in der chemischen Großindustrie Rußlands eine angesehene Rolle; er war Mitglied und Vorsitzender des Ausschusses der chemischen Industrie des Baltikums zur Erneuerung des 1917 ablaufenden Handelsvertrages mit Deutschland, Vorsitzender der vereinigten Kranken- und Unfallkassen von Riga-Mühlgraben, Mitglied des Ausschusses der russischen Düngemittelwerke u. a. m.

Wie so viele Auslandsdeutsche, die durch den plötzlich hereinbrechenden Krieg überrascht wurden, so wurde auch Richard Cellarius seinem Berufe entzogen und jahrelang seiner Freiheit beraubt. Von Mühlgraben aus wurde er im Oktober 1914 mit seiner Familie nach Sibirien, zunächst in ein Dorf am Ob und später nach Tomsk verschickt, wo er alle Entbehrungen und Widerwärtigkeiten der Internierung und später in der russischen Revolutionszeit aufregende Tage erleben mußte. Von seinen zwei im Felde stehenden Söhnen fiel der ältere als Leutnant bei den Kämpfen vor Verdun.

Die wirtschaftlichen Schäden und die ungewisse Zukunft gingen nicht spurlos an seiner Gesundheit vorüber. Mit großer Sehnsucht erwartete er den Zeitpunkt, an dem es ihm vergönnt war, in sein geliebtes Vaterland zurückzukehren. Körperlich gebrochen, doch rüstig im Geiste und mit neu erweckter Schaffensfreudigkeit kam er im Oktober 1920 nach Deutschland. Seine Gesundheit war derart erschüttert, daß er erst im Herbst 1921 imstande war, sich einen neuen Wirkungskreis zu suchen. Er stellte seine reichen technischen Erfahrungen der Firma Th. Gold-

schmidt, Aktiengesellschaft, zur Verfügung und trat am 1. November 1921 in deren Zweigniederlassung Mannheim-Rheinau ein. Leider sollte seine Tätigkeit nur mehr von kurzer Dauer sein. In Offenbach a./M., wohin er sich über die Weihnachtsfeiertage zur Vermählung seiner Tochter begeben hatte, erfaßte ihn die Grippe. Eine hinzutretende Lungenentzündung verschlimmerte seinen Zustand und führte am 7. Januar 1922 zu einem sanften Tode.

Mit Richard Cellarius ist ein Chemiker von umfassenden technischen Kenntnissen und reichen praktischen Erfahrungen dahingegangen.

[A. 33.]

Eduard Schenk.

Herstellungs- und Anwendungsverfahren.

Von Patentanwalt Dr. EMIL MÜLLER, Berlin.

(Eingeg. am 11./2. 1922.)

Bis vor kurzem hatte die Praxis des Patentamts das Verfahren zur Herstellung eines Stoffes nicht in einem besonderen Anspruch neben dem Verfahren zur Anwendung des Stoffes geschützt. Wenn beispielsweise erfunden wurde, daß durch Kombination verschiedener Stoffe ein neuer Stoff erhalten wurde, der als Farbstoff geeignet war, so wurde nicht neben dem Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes in einem Anspruch auch noch das Verfahren zur Anwendung des Farbstoffes, d. h. zum Färben in einem besonderen Anspruch geschützt; es wurde nur ein Anspruch entweder auf das Herstellungs- oder auf das Anwendungsverfahren gegeben.

In einer neueren Entscheidung ist die Praxis des Patentamts etwas von ihrem alten Standpunkt abgerückt. Es handelte sich darum,

Angew. Chemie 1922. Nr. 22.

daß durch Mischen verschiedener Stoffe eine Lösung erhalten wurde, die die Eigenschaft hatte, daß sie als Gerbmittel geeignet war. Das Patentamt hat hier einen Anspruch erteilt, der die Herstellung der Mischung und die Anwendung zum Gerben in einem Anspruch enthielt. Der Anspruch lautet: „Verfahren zum Gerben von Häuten, darin bestehend, daß man . . . in solcher Menge zusammenbringt, daß eine . . . Lösung entsteht und in diese die Häute einlegt.“

Das Patentamt hat die besonderen Ansprüche auf das Herstellungsverfahren der Lösung resp. auf das Anwendungsverfahren mit der Begründung abgelehnt, daß die Herstellung der Lösung an und für sich zwar neu sei, aber in der Herstellung läge nichts Erfinderisches, sondern das Erfinderische läge erst darin, daß man erkannt habe, daß diese Lösung als Gerbmittel brauchbar sei. Es müsse das Merkmal, das das Erfinderische ausmache, in den Anspruch hinein.

Das ist die Grundlage der Auffassung. Warum das Merkmal mit in den Anspruch hinein müsse, wird nicht weiter gesagt, sondern es wird das schlechtweg als selbstverständlich hingestellt.

Diese Auffassung stimmt nicht überein mit der Praxis, die das Patentamt in anderen Fällen gehabt hat. Beispielsweise handelt es sich bei den bekannten Congorot-Entscheidungen darum, daß bei einem Verfahren, das ganz analog verlief wie ein anderes bekanntes Verfahren, gleichfalls Farbstoffe erhalten wurden; das mußte man erwarten. Es zeigte sich aber, daß diese Farbstoffe beim Färben gewisse Eigenschaften hatten, die nicht zu erwarten waren. Infolge dieser nicht zu erwartenden Eigenschaften wurde in dem Verfahren eine Erfindung anerkannt. Das patentbegründete Merkmal lag also auch hier in der Anwendung. Geschützt wurde aber das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe.

Jede Erfindung stellt eine kausale Kette dar, die beginnt mit der Auswahl der Rohstoffe, die also ausgeht von der alten Technik, die diese Rohstoffe herstellt, und die wiederum schließt mit dem Anschluß an die alte Technik, nämlich der Verwendung des endlich erzielten Produktes. Beispielsweise ist bei der Herstellung eines neuen Stoffes dieser Stoff als solcher nichts, sondern er muß zur Verwendung vernünftiger menschlicher Bedürfnisse dienen, er muß also eine Anwendung zur Deckung menschlicher Bedürfnisse finden. Diese Anwendung kann ohne weiteres gegeben sein, wie z. B. wenn es sich um einen Farbstoff handelt. Sie kann aber auch durch erfinderische Tätigkeit erst aufgedeckt werden, wie bei dem Beispiel des Gerbmittels. Die Erfindung stellt die Brücke dar, die auf beiden Seiten von der alten Technik gestützt wird. Diese ganze Kausalkette, soweit sie neu ist, ist die Erfindung. Irgendwo in dieser Kausalkette liegt ein Werturteil, das sie zur Erfindung erhebt. Es steht nun nichts im Gesetz, das dem Erfinder verwehrt, den ganzen Schutz zu erhalten, den das Patentrecht ermöglicht. Wenn zur Erhaltung dieses Schutzes mehrere Patentansprüche erforderlich sind, so muß ihm das zugestanden werden. Man kann der Ansicht des Patentamts, daß das erfinderische Moment mit hinein müsse in den Anspruch, die andere Ansicht entgegenstellen, daß der größtmögliche Schutz dem Erfinder gegeben werden müsse, um die Erfindung im ganzen zu schützen, und zur Erfindung gehören auch die Teile, die, wenn sie allein wären, von dem Werturteil der Erfindungsqualität nicht berührt würden, sie gehören mit zur Erfindung, denn sie seien neu und in der Kausalkette nötig zum Erfolg.

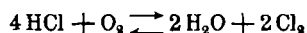
Diese Auffassung würde meines Erachtens den Erfordernissen der Technik gerechter als die Auffassung des Patentamts. Wenn nur das Anwendungsverfahren für sich geschützt würde, so könnte beispielsweise bei einem Farbstoff der Farbstoff für sich hergestellt und ausgeführt werden, ohne daß eine Patentverletzung vorläge; wäre nur das Herstellungsverfahren des Farbstoffes geschützt, so könnten im Auslande Stoffe mit diesem Farbstoff gefärbt und eingeführt werden; eine Patentverletzung läge nicht vor, da das Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes nur die unmittelbar nach dem Verfahren hergestellten Stoffe schützt, der gefärbte Stoff also aus dem Rahmen des Patentes fällt. Es würde das also eine Begünstigung des Auslandes bedeuten, zu der die Hand zu bieten kein Anlaß vorliegt. [A. 40.]

Die Umsetzungsverhältnisse beim Deaconprozeß in graphischer Darstellung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN, Breslau.

(Eingeg. 13./2. 1922.)

Der Deaconprozeß dient bekanntlich dazu, auf chemischem Wege nach der Gleichung:



aus Salzsäure Chlor herzustellen. Die Umsetzung ist in der Praxis aber nur eine recht unvollständige. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach links, also nach der Salzsäureseite; unter 400° kann man praktisch nicht arbeiten, da infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit die Umsetzung zu kleine Beträge erreicht. Außerdem weist die in der Technik verwendete Kontaksubstanz (Kupferchlorid) wegen ihrer leichten Verflüchtung dem Prozesse ziemlich enge Grenzen an. Das technisch erreichbare Optimum kommt also nicht dadurch zustande, daß mehrere besonders günstige Bedingungen zusammentreffen, sondern umgekehrt dadurch, daß man aus verschiedenen ungünstigen Bedingungen das kleinste Übel auswählen muß.

Erfahrungsgemäß ist es nun nicht leicht, Anfängern das richtige Verständnis von solchen etwas ungewöhnlichen Verhältnissen zu vermitteln. Gute Dienste leisten in solchen Fällen immer graphische Darstellungen. Da solche vom Deaconprozeß nicht existieren, so habe ich einige Diagramme für Unterrichtszwecke angefertigt, die nachstehend mitgeteilt und kurz erläutert werden sollen.

Die ersten systematischen Experimentaluntersuchungen über den Deaconprozeß haben Lunge und Marmier¹⁾ veröffentlicht. Sie bezweckten in erster Linie die Feststellung des „Zersetzungsgrades“ für verschiedene Gasgemische mit wechselndem Salzsäuregehalt und Zumischung von Sauerstoff oder Luft bei Verwendung von Kupferchlorid als Kontaksubstanz. Das untersuchte Temperaturgebiet lag zwischen 430 und 550°. Lewis²⁾ dagegen versuchte mit ruhenden Gasgemischen bei 352, 336 und 419°, unter Verwendung von Kupfer-

chlorid, die Gleichgewichtsbedingungen festzustellen. Die späteren Versuche von Vogel v. Falkenstein³⁾ mit Kupferchlorid bei 450° und mit Platinchlorid bei 600 und 650° betrafen ebenso die Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse der Deaconreaktion. V. v. Falkenstein fand für die Gleichgewichtskonstante folgenden Ausdruck:

$$\log K = \frac{5750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,296.$$

Diese Formel ist dann von W. D. Treadwell⁴⁾ wesentlich vereinfacht worden:

$$\log K_p = \frac{6034}{T} - 6,972$$

sie gibt in dieser Form die Verhältnisse von Zimmertemperatur bis zu 1800° sehr gut wieder. Ferner untersuchten Neumann und Preuschen⁵⁾ die Umsetzungsverhältnisse zwischen 410 und 510° bei Verwendung eines weniger flüchtigen Katalysators, des Doppelsalzes Kupferchlorid-Natriumchlorid.

Das ist alles, was an Zahlenmaterial über den Deaconprozeß bekannt ist.

Die Konstante

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$

belehrt uns, daß es sich hier um die Konkurrenz der Affinitäten von Sauerstoff und Chlor um den vorhandenen Wasserstoff handelt. Nach Treadwell ist der log K bei 25° = +13,28, bei 600° fast genau Null, bei 1984° = -4,30. Die Chlorbildung überwiegt also unterhalb 600°, die Salzsäurebildung oberhalb 600°.

Die nach der Formel von Treadwell berechneten und die von den verschiedenen Forschern beobachteten Werte von log K sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Temp. °C	T	log Kp beobachtet	log Kp berechnet	Nach Versuchen von
352°	625°	+2,49	+2,68	Lewis
386	659	+1,91	+2,18	"
419	692	+1,62	+1,75	"
430	703	+1,61	+1,61	Marmier
450	723	+1,41	+1,37	v. Falkenstein
470	743	+1,06	+1,15	Preuschen
490	763	+0,86	+0,90	"
510	783	+0,83	+0,73	"
600	873	+0,003	-0,06	v. Falkenstein
650	923	-0,40	-0,43	"
727	1000		-0,94	
1227	1500		-2,95	
1556	1829		-3,67	

Da die Technik ausschließlich mit Luft als Oxydationsmittel arbeitet, so können auch hier zur Darstellung der technischen Verhältnisse nur solche Versuche Berücksichtigung finden, die unter ähnlichen Bedingungen angestellt sind. Für die nachstehende Zusammenstellung sind deshalb ausschließlich solche Versuche ausgewählt, die mit einem Gasgemisch von rund 25% Salzsäure und 75% Luft durchgeführt wurden. Geeignetes Versuchsmaterial liefern hierfür allein die Arbeiten von Lunge und Marmier, und von Neumann und Preuschen (nachstehend kurz als L. u. M. und N. u. P. bezeichnet). Hierbei soll jedoch nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, daß das umfangreiche Zahlenmaterial Marmiers, offenbar infolge seiner wenig vollkommenen Apparatur, recht beträchtliche Unterschiede und Schwankungen aufweist; wahrscheinlich bedürfen, wie sich später noch zeigen wird, seine sämtlichen Temperaturangaben einer Korrektur.

Tabelle 2.

Der „Zersetzungsgrad“ in Gasgemischen mit rund 25% Salzsäure und 75% Luft bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. °C	L. u. M. Gas- gemisch trocken (CuCl ₂) Vers. Nr.	Um- setzung %	L. u. M. Gasgemisch feucht (0,05gH ₂ O/l) (CuCl ₂) Vers. Nr.	Um- setzung %	N. u. P. Gasgemisch trocken (CuCl ₂ ·NaCl) Vers. Nr.	Um- setzung %
300	—	—	—	—	—	Spur
410	—	—	—	—	1	45,87
430	—	—	—	—	3	50,82
440	141	69,76	158	63,15	—	—
450	144	71,75	160/62	67,35	6	57,00
470	147	73,21	165	70,78	7	65,10
490	148	73,48	169	70,20	10	65,90
510	153	70,24	170	67,76	11	65,50
530	155	67,33	173	64,26	—	—
550	156	63,92	—	—	—	—

¹⁾ Ztsch. phys. Chem., 59, 313 [1907]; 65, 371 [1909].

²⁾ Ztsch. f. Elektrochem., 23, 177 [1917].

³⁾ Angew. Chemie, 28, 233 [1915].

⁴⁾ Angew. Chemie 1897, S. 105, Dissert, Zürich 1897.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc., 28, 10, 1380 [1906].