

nisbild. Außerdem ist sie sehr ungenau dadurch, daß durch die wenigen festgelegten Punkte sich sehr verschiedene Siedekurven mit zugeordneten, praktisch sehr verschieden sich verhaltenden Benzinen legen lassen. Endlich aber sind Siedebeginn und Trockenpunkt zwei sehr unzuverlässige Bestimmungen, die nach einem Vorschlag von Spilker in der Benzolindustrie durch Angabe der Temperaturen für 5 bzw. 95 Vol.-% vermieden werden.

Der Verbraucher kann mit solchen Siedekurven und Siedegrenzen sehr wenig anfangen. Das Anschauliche einer Siedekurve ist ihr S-förmiger, konvexer oder konkaver Verlauf. Dieser ist aber praktisch nur von sekundärer Bedeutung. Für die praktische Verwendung beispielsweise des Benzins als Autokraftstoff ist in erster Linie maßgebend die Höhenlage der Siedekurve, — während Form und Steigung der Siedekurve in der Hauptsache schon durch das Fraktionierungsverfahren des Benzins festgelegt sind. Es verhalten sich praktisch im Motor scharf fraktionierte und wenig scharf fraktionierte Benzine gleich, wenn die Höhenlage der beiden Siedekurven etwa die gleiche ist.

Es wurde deshalb³⁾ der Versuch gemacht, die Höhenlage der Siedekurve durch rohe Integrierung⁴⁾ zu ermitteln und diese Temperatur als „Kennziffer“ des betreffenden Benzins oder Benzols zu benutzen. Kommt es auf die Steigung der Kurve maßgebend an, so kann man nach einem weiteren Vorschlag⁵⁾ hinter dieser Kennziffer die Temperaturen für 5 und 95 Vol.-% in Klammer beifügen. (Dies hat sich aber praktisch als überflüssig herausgestellt.) Diese Kennziffern haben sich in etwa 1½-jährigem praktischen Gebrauch als außerordentlich zweckmäßig erwiesen. Sie besitzen zunächst den großen Vorzug der Anschaulichkeit. Man kann im mündlichen Verkehr eine bestimmte Benzinsorte durch die K. Z. 113° praktisch vollkommen ausreichend bezüglich ihres Siedeverhaltens schildern. Auch der Laie begreift z. B. sofort, daß ein Benzin mit der K. Z. 113° für seine Zwecke erheblich günstiger ist, als ein solches mit der K. Z. 142°, und daß Motorenbenzol mit der K. Z. 100° bezüglich des Siedeverhaltens noch ganz erheblich günstiger gestellt ist.

Besonders nützlich bei der Kennziffer-Rechnung ist der Umstand, daß die Kennziffer-Rechnung zuverlässige Zahlen für das Siedeverhalten von Gemischen⁶⁾ liefert. Wenn man ein Motorenbenzol und Benzin beispielsweise in irgendeinem bestimmten Verhältnis mischt, so läßt sich aus den Siedekurven der Bestandteile die Siedekurve des Gemisches nicht mit Bestimmtheit voraussagen, weil die Kurven sich teils hintereinander, teils übereinander lagern. Infolgedessen ist man auch nicht in der Lage, einigermaßen zuverlässig aus den Siedekurven der Bestandteile die eingangs erwähnten Siedenormen des Gemisches vorauszusagen (z. B. 30% bei 100°) oder umgekehrt aus gefundenen Siedeziffern die Richtigkeit des Mischungsverhältnisses nachzuprüfen.

Da die Kennziffer unabhängig davon ist, wie weit die Siedekurven der Bestandteile im Gemisch einander überlagern, stimmt die errechnete Kennziffer eines Gemisches bei Benzinen und Benzolen stets mit der durch Herstellung des Gemisches ermittelten Kennziffer überein. Umgekehrt kann man mittels der Kennziffer-Rechnung aus einem Gemisch, z. B. zweier Benzine, dessen Bestandteile einzeln bekannt sind, die Richtigkeit oder Unrichtig-

keit des angeblichen Mischungsverhältnisses bestimmen. Dies war bisher nur auf den wenig zuverlässigen Wegen der Mischungsrechnung auf Grund der spezifischen Gewichte oder der Brechungsindizes der Bestandteile möglich.

Nicht anwendbar ist natürlich die Kennziffer-Rechnung bei allen Gemischen, deren Bestandteile sich gegenseitig im Siedeverhalten beeinflussen, also beispielsweise bei Benzolspiritus.

Auf Grund der Kennziffer-Rechnung haben sich für Kohlenwasserstoffkraftstoffe (Benzin, Benzol und Gemische von beiden) geradezu Kennziffer-Typen herausgebildet, wie folgt:

- K. Z. 96—104° = BV-Motorenbenzol,
- K. Z. 112—120° hochwertige Markenbenzine für Autobetrieb (z. B. Stellin, Dapolin, Benzin-Benzol-Gemische, wie Aral),
- K. Z. 120—130° (besonders 126—128°) Mittelbenzin für Motorbetrieb,
- K. Z. 140° U.-S.-Navy-Qualität.

Zusammenfassung.

1. Für die Verwendung von Benzinen und Benzolen ist weniger die Gestaltung als die Höhenlage der Siedekurve maßgebend. Diese läßt sich durch anschauliche „Kennziffern“ in Graden Celsius angeben.

2. Die Kennziffer gestattet Mischungsrechnung und gewährt die Möglichkeit für eine Normung von technischen Benzinen und Benzolen bezüglich ihres Siedeverhaltens.

[A. 224.]

Über Beziehungen zwischen Zähigkeit von Harzlösungen und Konstitution des Lösungsmittels.

Von ERNST KEYSSNER.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der v. Portheim-Stiftung in Heidelberg.

(Eingeg. 12./9. 1925.)

Zähigkeitsmessungen an Lösungen mit organischen Substanzen finden sich in der Literatur im Vergleich zu solchen mit anorganischen Lösungsmitteln — vor allem mit Wasser — nur selten. Nur die Lösungen oder besser Suspensionen des Kautschuks machen hiervon wohl aus praktischen Gründen eine Ausnahme. Von Harzlösungen wurde, soweit ich feststellen konnte, allein eine Lösung von Kolophonium in Terpentinöl von H. Glaser¹⁾ untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob auch bei diesen Lösungen das Poiseuillesche Gesetz Geltung hat.

Die zahlreichen Lösungsmittel für Harze und Lacke, die heute auf den Markt kommen, geben immer wieder zur Frage Anlaß, inwieweit kann das eine Lösungsmittel das andere ersetzen. Abgesehen von dem Siedepunkt und der Verdunstungsgeschwindigkeit spielt dabei der Einfluß auf die Zähigkeit eine große Rolle. Wohl weiß man aus Erfahrung, daß sich in dieser Hinsicht verschiedene Lösungsmittel nicht gleich verhalten, aber genauere Beziehungen zwischen der Natur des Lösungsmittels und der Zähigkeit der Harzlösung, wie etwa bei den Kautschuklösungen, sind nicht bekannt geworden. Bei Kautschuklösungen kennt man die Reihenfolge der Lösungsmittel, nach der bei gleichem Gehalt an Kautschuk die Zähigkeit der Lösung steigt²⁾, und Kirchhof³⁾ fand, daß die Viskositätskoeffizienten gleichkon-

³⁾ Vgl. „Auto-Technik“ 9, 10 [1924].

⁴⁾ Addieren der Temperaturen von 5, 15 usw. Vol.-% und Teilung der Summe durch 10.

⁵⁾ Vgl. „Auto-Technik“ 9, 24 [1924].

⁶⁾ Vgl. „Glückauf“ 61, 550 [1925] und „Stahl und Eisen“ [1925] (Bericht des Kokerei-Ausschusses).

¹⁾ H. Glaser, Ann. der Physik (2) 22, 694 [1907].

²⁾ R. Gault, Journ. of the Soc. chem. Ind. 33, 446 [1914]; ref. Koll.-Ztschr. 20, 60 [1917].

³⁾ Kirchhof, Koll.-Ztschr. 15, 30 [1914].

zentrierter Kautschuklösungen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen ungefähr doppelt so hoch sind als mit Benzin oder Benzol. Hier zeigt sich also eine deutliche Beziehung zwischen Konstitution des Lösungsmittels und der damit hergestellten Lösung.

Ausgehend von der Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthylalkohols bei Kolophoniumlösungen durch andere Alkohole z. B. Methanol, gelangte ich zu Zähigkeitsmessungen von Harzlösungen mit ganz verschiedenen Lösungsmitteln. Können diese mit den einfachsten Mitteln ausgeführten Messungen auch kein endgültiges Ergebnis liefern, so lassen sie doch meines Erachtens deutlich erkennen, daß zwischen Molekulargewicht oder Molekülgröße des Lösungsmittels und des gelösten oder suspendierten Stoffes eine gewisse Beziehung besteht.

Als Viscosimeter für die vorliegenden Messungen diente das Schnellviscosimeter von H. W. Klever⁴⁾. Zur Herstellung der Lösung wurde das Harz fein pulverisiert und mit dem Lösungsmittel in ein Kölbchen eingewogen. Durch Erwärmen am Rückflußkühler wurde alles rasch in Lösung gebracht. Bei hochsiedenden Lösungsmitteln ist eine zu starke Erhitzung, die eine Zersetzung des Harzes herbeiführen könnte, zu vermeiden. Die Lösung wurde dann abgekühlt und sofort der Messung unterworfen. Da stets gleich schnell gearbeitet wurde, wurden Unregelmäßigkeiten durch etwaiges Altern der Lösung vermieden.

Die Zunahme der Zähigkeit durch Altern ist mit Ausnahme der methylalkoholischen Lösung gering, aber immerhin meßbar. Sie wurde an einer äthylalkoholischen Lösung und einer Lösung mit Terpentinöl näher verfolgt.

⁴⁾ H. W. Klever, Z. ang. Ch. 38, 693 [1924].

1. Äthylalkohol in verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle 1.

Kolophonium 50 g Äthylalkohol 50 g				Kolophonium 60 g Äthylalkohol 40 g				Kolophonium 70 g Äthylalkohol 30 g			
t	Ausflußzeiten *)		im Mittel	Ausflußzeiten		im Mittel		t	Ausflußzeiten		im Mittel
12,0	11,8	11,6	11,7	16,5	25,6	25,5	25,4	10,5	165,2	164,1	165,8
24,0	8,8	8,8	8,8	26,0	17,2	17,1	16,6	22,0	77,4	76,0	75,6
36,0	6,5	6,6	6,6	35,7	12,0	12,0	11,9	32,2	44,6	44,2	44,2
				45,8	9,2	9,1	9,1	42,0	27,2	27,6	27,5
								51,0	18,7	18,6	18,8
								60,8	13,2	13,1	13,1

Lösungen mit 50, 40 und 30 % Äthylalkohol. Die 50 % ige Lösung ist dünnflüssig. Mit abnehmender Konzentration nimmt die Zähigkeit anfangs langsamer, später sehr rasch zu.

*) Stets Sekunden.

2. Lösungen mit gleichem Prozentgehalt verschiedener Alkohole.

Tabelle 2.

Kolophonium 70 g Methanol 30 g					Kolophonium 70 g Äthylalkohol abs. 30 g			Kolophonium 70 g n-Propylalkohol 30 g						
t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel
20,6	37,2	37,8	37,4	37,5		Siehe Tabelle 1			21,2	175,7	172,7	174,8	174,4	
32,0	21,6	20,2	21,3	21,4					31,2	88,9	87,2	87,0	88,7	
41,5	14,9	15,0	14,9	14,9					41,2	49,0	48,2		48,6	
50,5	11,6	11,7	11,7	11,7					51,8	27,6	27,3	27,2	27,4	

Kolophonium 70 g n-Butylalkohol 30 g				Kolophonium 70 g Amylalkohol 30 g			
t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel
31,7	141,9	145,0	149,6	33,1	272,9	269,3	271,1
43,0	69,7	67,7	69,5	43,0	136,8		136,8
52,0	41,5	41,3	41,7	43,3	130,3		130,3
61,8	24,9	25,2	25,4	52,7	72,1	71,3	70,1
				61,8	42,7	42,3	42,5
				72,2	25,2	24,8	24,2
				81,5	16,6	16,7	16,3

Lösungen mit 30% Methanol, Äthylalkohol abs., n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol.

I. 70 g Kolophonium, 30 g Äthylalkohol abs.

t	Ausflußzeiten (Sekunden) im Mittel (Sekunden)			
1.	22,2	93,4	92,7	92,8
2.	22,2	97,1	98,5	97,8

Die Messung 2 fand sieben Stunden später statt.

II. 70 g Kolophonium, 30 g Terpentinöl.

t	Ausflußzeiten			
55 °	158	Nach 2 Tagen:	168	
60 °	115	"	"	122
65 °	85	"	"	90

Die Ausflußzeiten wurden durch Interpolation mittels einer Kurve gewonnen.

Da es nicht möglich ist, die Messungen stets bei den gleichen Temperaturen auszuführen, andererseits aber schon Temperaturunterschiede von wenigen Zehntelgraden besonders bei längeren Ausflußzeiten beträchtliche Unterschiede hervorrufen, so lassen sich die gefundenen Werte nur dadurch vergleichen, daß man sie graphisch darstellt. Die Kurven wurden so gewonnen, daß auf der Abszisse die Temperatur, auf der Ordinate die Ausflußzeiten aufgetragen wurden.

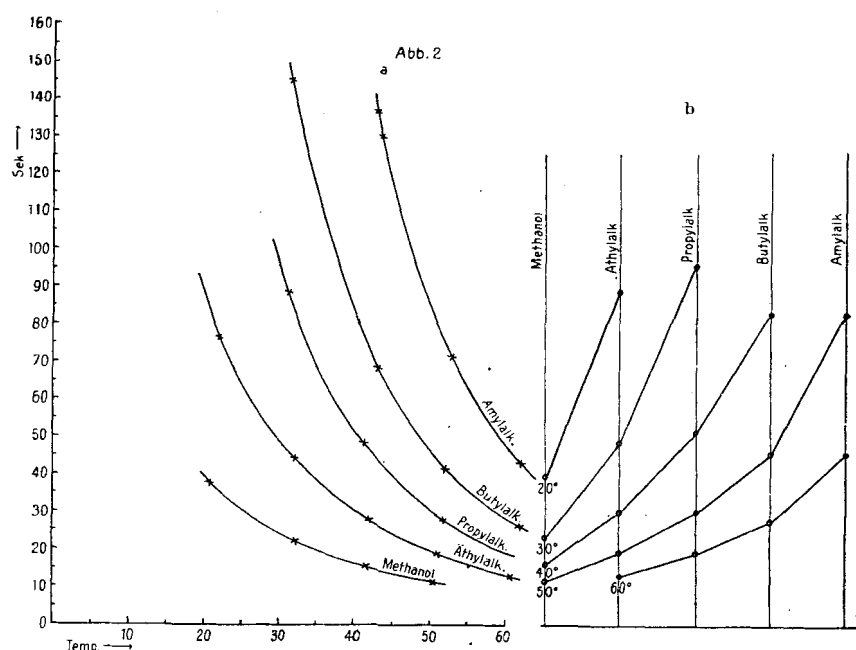
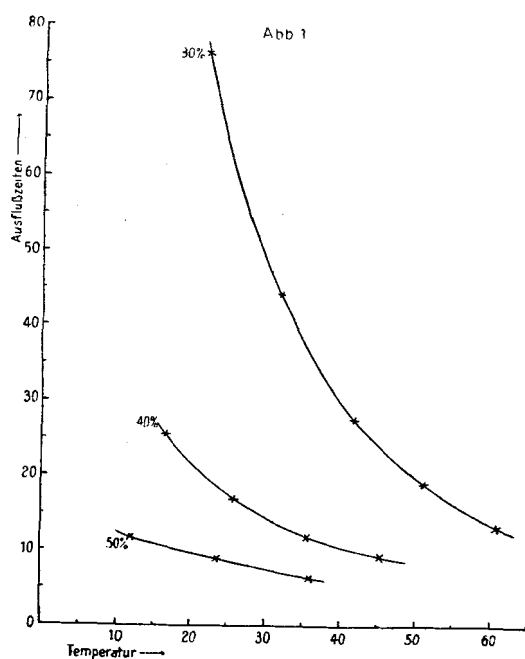
I. Alkoholische Lösungen.

Mit alkoholischen Lösungen von Kolophonium (Kolophonium fuscum, Merck) wurden zahlreiche Messungen ausgeführt, von denen nur einige mitgeteilt werden sollen. Es kamen Methanol, Äthylalkohol abs.⁵⁾, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol und Amylalkohol zur Anwendung. Die Alkohole mit Ausnahme des Äthylalkohols stammten von Merck, Darmstadt.

⁵⁾ 96 %iger Alkohol gibt fast die gleichen Werte wie wasserfreier. Erst ein Gehalt von 10 % Wasser bewirkt eine stärkere Verlängerung der Ausflußzeiten.

Die methyllalkoholische Lösung besitzt die geringste Zähigkeit. Von da steigt die Zähigkeit vom Äthylalkohol über den n-Propylalkohol zum n-Butylalkohol ziemlich regelmäßig an. Dies kommt besonders deutlich bei den

Isothermen in Fig. 2 b zum Ausdruck. Ganz anders verhält sich der Amylalkohol. Bei den tiefen Temperaturen ist seine Lösung so zähflüssig, daß sie sich kaum messen läßt.



3. Lösungen mit gleichen Volumen verschiedener Alkohole.

Tabelle 3.

Kolophonium 70 g Methanol 40 ccm				Kolophonium 70 g Äthylalkohol 40 ccm				Kolophonium 70 g n-Propylalkohol 40 ccm				Kolophonium 70 g n-Butylalkohol 40 ccm							
t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel
21,8	28,3	28,2		28,2	20,8	70,7	69,2	70,3	70,0	21,5	183,8			183,8	20,8	232,5	231,8		232,1
32,0	17,7	17,7	18,3	17,9	31,8	38,9	39,2	38,5	38,8	31,5	91,1			91,1	32,2	104,1	100,7		102,4
41,6	12,7	12,5	12,7	12,6	41,2	25,0	24,4	24,8	24,4	31,8	85,0			85,0	41,5	63,3	61,5	63,1	62,6
					52,8	15,5	15,7	15,7	15,6	41,0	48,7	47,5	47,6	47,9	52,8	31,9	31,2		31,5
										50,6	30,8	29,8	30,8	30,4					

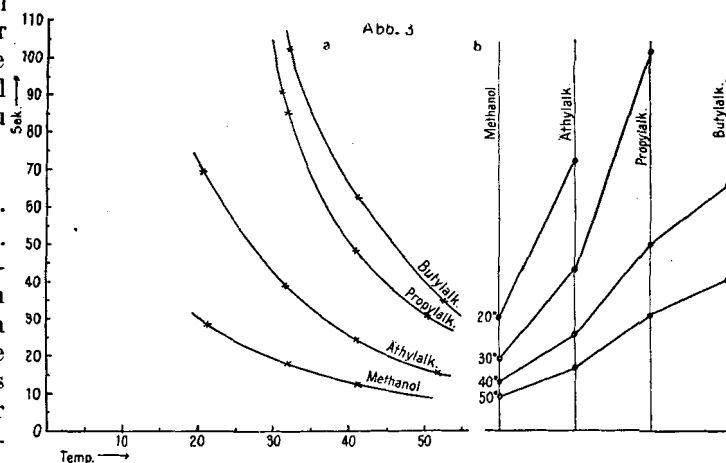
Lösungen mit 70 g Harz und 40 ccm Methanol, Äthylalkohol abs., n-Propylalkohol, n-Butylalkohol.

Die Zeit-Temperaturkurven bei dieser Versuchsreihe unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der vorhergehenden Reihe, die Isothermen dagegen lassen einen deutlichen Unterschied erkennen. Während bei gleichem Prozentgehalt die Zunahme der Zähigkeit bei gleicher Temperatur stetig verläuft, nimmt sie hier sprunghaft zu, und zwar derart, daß die Zunahme von Äthylalkohol zum Propylalkohol größer ist als die von Methanol zu Äthylalkohol oder von Propylalkohol zu Butylalkohol.

II. Versuche mit molekularen Mengen des Lösungsmittels.

Diesen Versuchen lag folgender Gedanke zugrunde. Bei den hochkonzentrierten Lösungen, wie ich sie verwendete, liegen die einzelnen Teilchen des gelösten Stoffes dicht beieinander. Das Lösungsmittel schiebt sich zwischen diese Teilchen und begünstigt gleichsam wie ein Schmiermittel das Aneinander-Vorbeigleiten. Es müßte dann die gleiche Anzahl Moleküle verschiedener Lösungsmittel — bei gleicher oder ähnlicher Molekülgröße — die gleiche Wirkung ausüben, d. h. die Zähigkeit müßte annähernd die gleiche sein. Bei großen runden Molekülen müßte sie kleiner, bei kleinen oder großen sperrigen Molekülen müßte sie größer sein. Diese Überlegung gilt natürlich nur für den Fall, daß die Mole-

küle des Lösungsmittels nicht zu größeren Aggregaten assoziiert sind.



Die Harzmenge wurde so gewählt, daß die Lösung eine mittlere Zähigkeit besaß. Sie schwankte zwischen 70, 105 und 210 g Harz auf ein Mol Lösungsmittel.

1. Lösungen mit Alkoholen.
Tabelle 4.

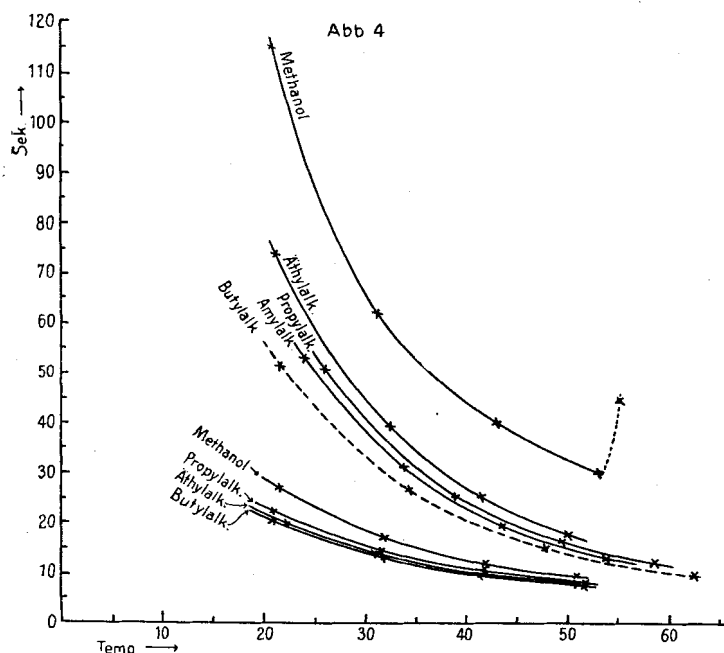
Kolophonium 70 g Methanol 32 g					Kolophonium 70 g Äthylalkohol 46 g					Kolophonium 70 g n-Propylalkohol 60 g							
t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel
21,8	26,0	26,4	26,4	26,6	22,2	19,7	19,4	19,5	19,5	21,0	22,2	22,1	21,8	22,0			
32,0	16,7	16,5	16,5	16,6	30,8	14,2	13,9	14,2	14,1	31,5	14,5	14,2	14,1	14,3			
42,0	11,8	11,5	11,6	11,6	41,8	10,2	10,2	9,8	10,1	41,8	10,2	10,2	10,2	10,2			
51,0	9,3	9,3	9,3	9,3	51,0	8,2	8,3	8,2	8,2	51,8	7,8	7,8	7,8	7,8			

Kolophonium 70 g n-Butylalkohol 74 g					Kolophonium 105 g Methanol 32 g					Kolophonium 105 g Äthylalkohol 46 g							
t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel
21,0	20,8	20,7	20,7	20,7	21,1	114,2		115,2	114,7	21,1	73,5		73,8	73,7			
31,8	13,5	13,6	13,3	13,5	31,4	61,6		61,4	61,5	32,5	39,0		39,0	39,0			
41,6	9,5	9,6	9,7	9,6	43,0	39,2		39,6	39,4	41,5	24,2		24,6	24,4			
51,5	7,7	7,5	7,5	7,6	53,0	29,5	32,0	35,6	(29,5)	50,0	17,4		17,4	17,4			
					55,0	44,0		44,0									

Kolophonium 105 g n-Propylalkohol 60 g					Kolophonium 108 g n Butylalkohol 74 g					Kolophonium 105 g Amylalkohol 88 g							
t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel	t	Ausflußzeiten				im Mittel
26,0	50,3	50,3		50,3	21,7	51,0	51,0		51,0	24,0	52,9	53,0		53,0			
39,0	24,9	24,7		24,8	34,2	26,2	26,0		26,1	33,5	31,0	31,0		31,0			
49,5	15,8	15,8		15,8	47,5	14,9	14,8		14,9	43,5	19,2	19,0		19,1			
58,5	11,5	11,3		11,4	62,2	9,3	9,2		9,3	53,8	12,7	12,7		12,7			

Es kamen 70 und 105 g Kolophonium zur Anwendung.

Die Kurven der Lösungen mit 70 g Harz (untere Kurven) zeigen sehr deutlich, daß alle vier Lösungen fast die gleiche Zähigkeit besitzen. Die methylalkoholische Lösung hat eine etwas größere Viscosität als zu erwarten war. Bei den Lösungen mit der höheren Konzentration (105 g Harz) ist die Übereinstimmung zwischen Äthylalkohol, Propylalkohol und Amylalkohol gut, während



die Kurven der Lösungen mit Butylalkohol und Methanol beträchtlich abweichen. Die Methanollösung gab ja bereits bei der ersten Reihe höhere Werte.

Die Kurve der Methanollösung fällt anfangs sehr stark, wird aber schon bei etwa 30° flacher, als man erwarten sollte. Bei 53° begann die Lösung plötzlich von

Messung zu Messung zäher zu werden. Letztere Erscheinung wie auch der flachere Verlauf der Kurve dürfte durch schnelles Altern der Lösung hervorgerufen worden sein. Methylalkoholische Kolophoniumlösungen setzen verhältnismäßig leicht Kristalle von Abietinsäure ab. Auch bei wasserhaltigen äthylalkoholischen Lösungen wurde dies beobachtet. Bei einer solchen Lösung setzte z. B. die Kristallisation von Abietinsäure mitten in einer Messung ein. Durch entsprechende Mischungen von Äthylalkohol und Wasser oder Methanol und Äthylalkohol müßten sich Harzlösungen darstellen lassen, die so abgepaßt sind, daß sich an ihnen der Häufungsvorgang der Abietinsäuremoleküle, der der sichtbaren Kristallbildung vorausgeht, durch Zähigkeitsmessungen verfolgen ließe.

Bei der butylalkoholischen Lösung, die aus einer früheren Versuchsreihe stammte, wurden nicht 105 g, sondern 108 g Kolophonium verwendet. Bei Verwendung von 105 g würde sich die Kurve im Anfang der unteren Methanolkurve nähern, bei höherer Temperatur aber nur wenig von der vorliegenden abweichen.

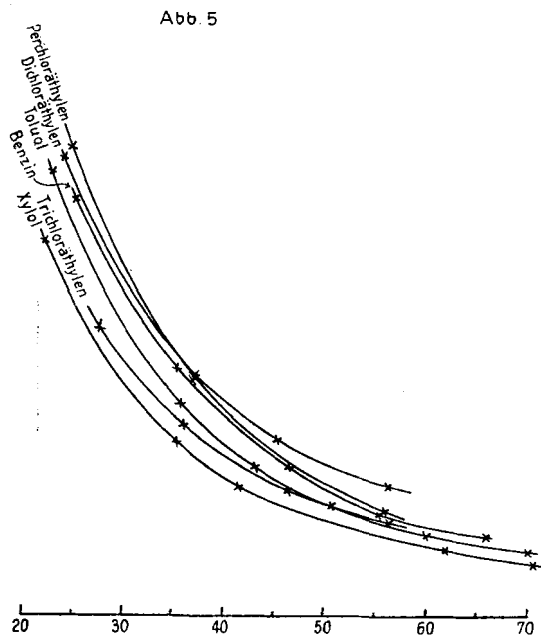
Die letzten Versuche zeigen, daß in der homologen Reihe der Alkohole die Anwendung des Lösungsmittels in molekularem Verhältnis bei geringerem Harzgehalt Lösungen mit fast der gleichen Viscosität, bei höherem Gehalt an Harz Lösungen ergeben, deren Zähigkeiten sich mit Ausnahme der methylalkoholischen Lösung nicht allzusehr voneinander unterscheiden. Die auftretenden Unterschiede sind jedenfalls sehr gering gegenüber den Abweichungen, die bei gleichem Prozent- oder Volumenverhältnis auftraten.

2. Lösungen mit gechlorten Äthylenen^{o)}.

Es war nun zu zeigen, ob die bei den alkoholischen Lösungen gefundenen Erscheinungen auch bei Anwen-

^{o)} Diese Lösungsmittel wurden mir in der liebenswürdigsten Weise von der Firma Dr. A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in München zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

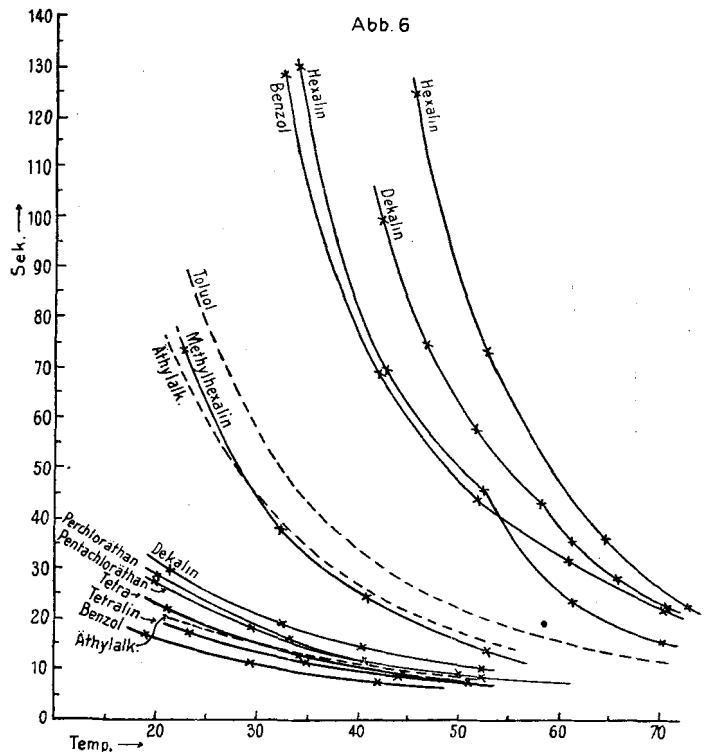
dung anderer Lösungsmittel auftreten. Die Versuche mit den gechlorten Äthylenen zeigen, daß diese Gesetzmäßigkeit tatsächlich auch bei anderen Lösungsmitteln gefunden werden kann. Die Kurven in Fig. 5 für die Lösun-



gen mit Dichloräthylen, Perchloräthylen, ferner Trichloräthylen mit etwas größerer Abweichung, lassen die gleiche Zähigkeit ohne weiteres erkennen.

Ganz anders verhalten sich Perchloräthan und Penta-chloräthan. Bei der gleichen Harzkonzentration wie bei den Äthylenen erhält man hier Lösungen mit einer Zähig-

keit, die die der anderen Lösungen um ein Vielfaches übertrifft. Ihre Kurven würden in Fig. 6 noch viel weiter rechts von der Hexalinkurve liegen. Bei einer um die Hälfte geringeren Harzkonzentration zeigen auch die Lö-



sungen mit diesen beiden Flüssigkeiten die gleiche Zähigkeit (Fig. 6).

3. Lösungen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 5.

Kolophonium 210 g Dichloräthylen 97 g				Kolophonium 210 g Trichloräthylen 131,5 g				Kolophonium 210 g Perchloräthylen 166 g				Kolophonium 210 g Toluol 92 g							
t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel
24,0	90,2			90,2	27,7	56,7	56,3	56,5	24,6	92,8			92,8	23,0	87,5	87,0		87,3	
37,1	47,2	48,2	46,5	47,2	36,1	37,0	37,0	37,0	37,3	46,8	46,3		46,3	35,8	41,8	41,2		41,5	
45,5	33,3	34,2	34,8	34,1	46,5	24,7	24,3	24,5	46,8	29,5	29,2		29,4	43,2	29,0	29,0		29,0	
56,2	25,0	25,3		25,2	55,9	18,3	18,3	18,3	56,3	19,5	19,6		19,6	50,8	21,5	21,3		21,4	
														60,0	15,8	15,8		15,8	
														70,2	12,2	11,7		12,0	

Kolophonium 210 g Xylol 106 g				Kolophonium 210 g Benzin 60/100° 93 g				Kolophonium 210 g Solventnaphtha I 106 g				Kolophonium 210 g Solventnaphtha II 106 g							
t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel	t	Ausflußzeiten			im Mittel
21,8	74,5	73,7		74,1	25,0	82,2	82,5	82,4	24,5	59,7	59,4		59,6	24,0	74,6	73,8		74,2	
35,5	33,9	33,2		33,6	35,3	48,8	48,5	48,7	34,7	33,9	33,8		33,9	34,0	42,6	42,6		42,6	
41,7	24,9	24,9		24,9	46,3	28,8	29,2	29,0	42,5	23,7	23,4		23,6	43,8	26,2	26,3		26,3	
61,6	12,3	12,2		12,3	55,4	19,9	19,9	19,0	53,5	15,0	15,2		15,1	54,0	17,2	17,0		17,1	
70,5	9,7	9,7		9,7	66,0	15,7	16,0	15,9	62,3	11,3	11,2		11,3	63,0	12,1	12,0		12,0	

Tabelle 6.

Kolophonium 105 g Perchloräthan 168 g				Kolophonium 105 g Pentachloräthan 202,5 g				Kolophonium 105 g Tetrachlorkohlenstoff 154 g				Kolophonium 105 g Benzol 78 g			
t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel
20,3	27,7	27,9	27,8	20,0	26,9	26,8	26,9	21,2	21,3	21,5	21,4	19,0	15,9	16,0	16,0
33,5	15,4	15,5	15,5	29,5	17,8	17,5	17,7	34,0	12,4	12,1	12,3	29,5	10,8	10,8	10,8
40,2	12,2	12,0	12,1	40,8	11,8	11,4	11,6	44,4	9,0	9,1	9,1	42,0	7,8	7,6	7,7
50,0	9,2	9,2	9,2	52,6	8,8	8,6	8,7								
60,5	7,0	7,0	7,0												

Kolophonium 105 g Tetralin 132 g				Kolophonium 105 g Hexalin 100 g				Kolophonium 105 g Dekalin 138 g				Kolophonium 70 g Hexalin 100 g			
t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel
23,0	16,7	16,4	16,6	45,3	124,9	125,2	125,1	21,5	29,3	29,1	29,2	33,8	131,3	130,0	130,7
35,0	11,5	11,1	11,3	52,5	73,2	73,7	73,5	32,2	18,8	18,7	18,8	42,8	69,3	69,7	69,5
44,0	9,1	9,1	9,1	64,5	35,2	35,1	35,2	40,5	14,0	14,0	14,0	52,2	46,1	45,8	46,0
51,0	7,7	7,7	7,7	73,0	21,8	21,9	21,9	52,5	9,8	9,7	9,8	61,2	22,5	22,9	22,7
												70,1	14,9	15,1	15,0

Kolophonium 70 g Methylhexalin 114 g				Kolophonium 210 g Dekalin 138 g				Kolophonium 210 g Benzol 78 g			
t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel	t	Ausflußzeiten		im Mittel
22,6	73,7	74,3	74,0	42,3	98,7	99,5	99,1	32,2	127,6	129,3	128,5
32,2	37,7	37,7	37,7	46,6	74,8	75,0	74,9	42,0	69,0		69,0
40,8	24,3	23,7	24,0	51,5	57,3	58,2	57,8	51,8	44,8	44,3	44,6
52,8	13,7	13,7	13,7	58,0	42,5	42,8	42,7	60,8	32,2	31,8	32,0
				61,0	35,1	35,0	35,1	70,5	22,5	23,1	22,8
				65,5	28,2	28,5	28,4				
				70,7	23,2	23,8	23,5				

Zur Untersuchung kamen Lösungen mit Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha I und II, ferner die hydrierten Produkte Tetralin, Dekalin, Hexalin und Methylhexalin.

Die Kurven der Lösungen mit Toluol und Xylol liegen dicht beieinander. Es wurde auch ortho- und meta-Xylol angewandt, um zu sehen, ob bei Isomeren ein verschiedener Einfluß auf die Zähigkeit zu finden ist. Dieser Einfluß ist tatsächlich vorhanden, doch ist er sehr gering. Die Lösung mit Benzol dagegen zeigt etwa eine doppelt so große Zähigkeit, eine Lösung mit der halben Harzmenge (105 g) besitzt nur sehr geringe Zähigkeit.

Solventnaphtha I und II wurde in dem gleichen Verhältnis wie Xylol angewandt. Die Zähigkeiten dieser Lösungen unterscheiden sich nur sehr wenig von einer Lösung mit Xylol. Die Kurve der Solventnaphtha I-Lösung liegt nur etwas über, die der Solventnaphtha II-Lösung ebensoviel unter derjenigen der Xylollösung.

Die Lösungen der hydrierten Produkte übertreffen hinsichtlich ihrer Zähigkeit die benzolische Lösung noch bedeutend. Nur die Lösung mit Tetralin ist etwas dünnflüssiger, die entsprechende Kurve (nicht eingezeichnet) liegt zwischen der Toluol- und Benzolkurve in Fig. 6. Die gleichkonzentrierte Lösung mit Methylhexalin ist so zäh, daß sie kaum — auch bei hohen Temperaturen — aus der Capillare ausfließt. Eine schwächer konzentrierte Lösung ($\frac{1}{3}$ des Harzgehaltes = 70 g) zeigt die gleiche Zähigkeit wie eine äthylalkoholische Lösung.

Die Kurven des Dekalins, Hexalins und Tetralins unterscheiden sich von allen anderen dadurch, daß sie zwischen 50 und 60° einen Knick zeigen⁷⁾. Diese Unstetigkeit wurde wiederholt beobachtet, so daß sie nicht durch Ablesefehler bedingt sein kann.

4. Lösungen mit Benzin und dessen Homologen⁸⁾.

Da es sich hier nicht um wohldefinierte Stoffe handelt, deren Molekulargewichte ohne weiteres bekannt sind, so konnte nur für zwei Benzine ein mittleres Molekular-

⁷⁾ Die äußerste Hexalinkurve in Fig. 6 verläuft stetig. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß in dem entsprechenden Intervall zu wenig Punkte gemessen wurden. Vielleicht verläuft die Kurve auch so steil, daß diese Unregelmäßigkeit nicht mehr deutlich in Erscheinung tritt.

⁸⁾ Den Mineralölwerken Rhenania in Düsseldorf und Ludwigshafen a. Rh., die mir das geeignete Material zur Verfügung stellten, sei auch an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

gewicht berechnet werden. Nach der Literatur besteht ein Benzin vom Siedepunkt 60—100° hauptsächlich aus Hexan und Heptan, und solches vom Siedepunkt 80—125° aus Heptan und Oktan. Es wurden daher als Molgewichte 93 und 107 angenommen.

Die Lösung mit Benzin 60/100° besitzt die gleiche Zähigkeit wie eine Lösung mit Dichloräthylen oder Perchloräthylen (Fig. 5). Das Benzin 80/125° gibt eine Lösung (Kurve nicht eingezeichnet), die fast genau die gleiche Zähigkeit besitzt wie die Lösung mit Benzin 60/100°, so daß sich auch hier wieder dieselbe Gesetzmäßigkeit zeigt.

Außer diesen beiden Benzinen wurden noch mit

Sangajol Siedepunkt 140—190°

Bornylan „ 130—160°

Mascho „ 190—225°

Lösungen hergestellt. Da bei diesen ein Molekulargewicht überhaupt nicht zu berechnen war, wurde ausgehend von dem für das Benzin 80/125° berechnete Molgewicht um 14 (= $-\text{CH}_2-$) weiter fortgeschritten, bis Zähigkeiten erhalten wurden, die mit den bereits gemessenen irgendwie verglichen werden konnten. Dabei zeigte sich folgendes:

Eine Lösung von 135 g (Molgewicht des Benzins 80/125° + $2 \times \text{CH}_2$) Sangajol mit 210 g Kolophonium zeigt genau die gleiche Zähigkeit wie die entsprechenden Benzinlösungen.

Eine Lösung mit 135 g Bornylan besitzt eine Zähigkeitskurve, die ebensoviel über der Kurve der Benzine liegt wie die einer Lösung mit 121 g darunter liegt.

Mascho gibt noch bei einem Mengenverhältnis von 149 g auf 210 g Harz eine Lösung, die etwa doppelt so zäh wie die Benzinlösung ist.

Wollte man aus diesen Ergebnissen Schlüsse auf das mittlere Molekulargewicht dieser Lösungsmittel ziehen, so käme dem Bornylan etwa 128 und dem Sangajol 135 zu. Mascho müßte ein viel größeres Molekulargewicht besitzen oder aus Stoffen bestehen, die sich in ihrem Aufbau von den Benzinen wesentlich unterscheiden, wobei vor allem an cyclische Verbindungen zu denken wäre.

Zusammenfassung.

Die Viscositätsmessungen an Kolophoniumlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln zeitigten folgendes Ergebnis:

1. Bei Anwendung der Lösungsmittel in molekularem Verhältnis werden Lösungen erhalten, deren Zähigkeiten

(innerhalb einer homologen Reihe) weitgehend gleich sind.

2. Das erste Glied einer homologen Reihe gibt, im Gegensatz zu den übrigen, große Abweichungen, eine Erscheinung, die sich ja auch hinsichtlich anderer Eigenschaften findet.

3. Die Konstitution des Lösungsmittels ist von großem Einfluß auf die Zähigkeit der Harzlösung. Die gesättigten Verbindungen Perchloräthan und Pentachloräthan z. B. geben eine um ein vielfaches zähere Lösung als das ungesättigte Dichloräthylen usw.

Isomere lassen, wenn auch nur gering, Unterschiede erkennen. Ortho- und meta-Xylol geben eine etwas verschiedene Zähigkeit, und die Isothermen in Fig. 2b (S. 101) zeigen, daß der Amylalkohol (iso-Amylalkohol) eine etwas zähere Lösung gibt, als man aus dem Verlauf der Kurven erwarten sollte. Es wäre allerdings noch notwendig, das Verhalten des n-Amylalkohols zu untersuchen. Leider stand uns dieser nicht zur Verfügung.

4. Nicht allein innerhalb homologer Reihen zeigt sich eine große Übereinstimmung, auch zwischen einzelnen Gruppen besteht große Ähnlichkeit. Fast die gleiche Zähigkeit besitzen z. B. die Lösungen mit Toluol, Xylol und Solventnaphtha I und II; Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen; verschiedene Benzine, Sangajol und Bornylan. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe scheint eine größere Zähigkeit zu bedingen.

[A. 162.]

Ausübungszwang bei Patenten.

Von Rechtsanwalt Justizrat Prof. Dr. H. CAHN I, Nürnberg.

Vortrag zur Hauptversammlung 1925 des Vereins deutscher Chemiker.

(Eingeg. 28./9. 1925.)

I. Allgemeine Grundsätze.

Die Ausdehnung eines Patents erstreckt sich nur auf das Gebiet des Erteilungsstaats. Es ist folglich jeder, der eine bedeutsame Erfindung gemacht hat, bestrebt, nicht bloß in seinem Heimatsstaat ein Patent zu erwirken. Er versucht, auch in anderen Staaten Patentrechte zu erlangen. Nach dem Internationalen Patentrecht von Jungmann gibt es zurzeit nicht weniger als 54 Staaten, dann 46 britische Dominien oder Kolonien, die selbständige Patente erteilen. Abgesehen von dem Aufwand der Aufstellung eines Vertreters in den einzelnen Staaten, der Herstellung von Übersetzungen der Unterlagen in den einzelnen Sprachen, der Erteilungs- und Jahresgebühren, ist die Erlangung von Auslandspatenten nicht allzu schwierig, weil im großen und ganzen Inländer und Ausländer gleich behandelt werden. Der Grund dieser Parität ist der, daß jeder Staat dasselbe Interesse an der Anmeldung der Erfindungen der fremden Staatsangehörigen, wie derjenigen seiner Bürger hat; denn der Staat erhofft eine Förderung der auf seinem Gebiete sich betätigenden Gewerbe durch Gewährung eines zeitlich begrenzten Nutzungsrechts, wenn der Erfinder seine Geistesarbeit nicht geheim hält. Der fremde Staatsangehörige aber bereichert durch Mitteilung seiner Erfindung die inländische Technik in der nämlichen Weise, wie der Inländer, leistet also der inländischen Volkswirtschaft keinen unwichtigeren Nutzen.

Den meisten Staaten reicht die Bekanntgabe der Erfindung nicht aus. Sie wollen während der zeitlichen Dauer des Patents das heimische Gewerbe, die heimische Industrie, durch Ausführung der Erfindungen im Inland gehoben und gefördert wissen. Hier kann das öffentliche Interesse eine andere Linie verfolgen, wie das private des Patentinhabers. Zuweilen will der Ausländer

seine Auslandspatente nur gewährleistet haben, um das Gewerbe sowie die Industrie bestimmter Länder von der wirtschaftlichen Verwendung seiner Erfindung auszuschalten. Er sendet dann vom Ausland aus in diese Fremdländer seine schutzrechtlich ausgezeichnete Ware. In solchem Fall der sogenannten Blockier- oder Defensivpatente gereicht das Patent nicht zur Förderung der inländischen Gewerbe, sondern wird zum Hemmnis für diese. Dies ist freilich nicht die Regel. Oft mangelt dem Patentinhaber bloß die Mittel, um in anderen Ländern eigene Werkstätten und Betriebe zur Ausführung seiner Erfindung einzurichten, oder aber die Möglichkeit, mehrere derartige Betriebe so zu organisieren und zu kontrollieren, daß sie nutzbringend arbeiten. Dieser Weiterungen und Schwierigkeiten ungeachtet, gebietet die Patentgesetzgebung weitaus der meisten Staaten, daß der Patentinhaber im Inland die Erfindung in geeignetem Umfang zur Ausführung bringe oder wenigstens alles daran setze, um solche Ausführung zu sichern.

Diese Obliegenheit bezeichnet man als Ausführungszwang. Die einzelnen Anforderungen, die bezüglich derartiger Ausführung gestellt werden, sind indes in den einzelnen Staaten verschieden. Alle möglichen Variationen des Ausführungszwangs sind gesetzlich oder durch Gewohnheit eingeführt. So reicht zurzeit in Chile unter Umständen die Aufstellung eines Verkaufsagenten, der Kataloge, Muster und dergleichen aufweisen kann, aus. In der Mehrzahl von Staaten muß jedoch der Patentinhaber innerhalb einer gewissen Frist vom Augenblick der Anmeldung oder Eintragung an seine patentierte Erfindung im Inland tatsächlich ausführen oder ausführen lassen (Frankreich, Spanien, Italien, Österreich, die nordischen Staaten), widrigenfalls das Patent zurückgenommen oder durch Erteilung von Zwangslizenzen, d. h. ohne seinen Willen an Dritte erteilten Nutzungen, eingeengt werden kann. Nach einigen Patentgesetzen, z. B. von Frankreich, der Türkei, Peru, riskiert schon die Einfuhr im Auslande hergestellter Gegenstände, die dem inländischen Patent entsprechen, den Verlust des Patents. Eine detaillierte Erörterung der in den Einzelstaaten erlassenen Normen enthält die vom Berner Bureau zum Schutz des gewerblichen Eigentums herausgegebene Zeitschrift „La Propriété Industrielle 1924“ und Jungmanns Internationales Patentrecht. Eine Ausnahme — ich darf wohl sagen, rühmliche Ausnahme — bilden die Vereinigten Staaten von Amerika, die den Patentinhaber bisher nicht zur Ausführung seiner Erfindung innerhalb ihres Territoriums gezwungen haben.

II. Das reichsdeutsche Recht.

Im deutschen Patentgesetz vom 7. 4. 1891 war folgender § 11 enthalten: Das Patent kann nach Ablauf von drei Jahren, von dem Tage der über die Erteilung des Patents erfolgten Bekanntmachung gerechnet, zurückgenommen werden:

1. wenn der Patentinhaber es unterläßt, im Inlande die Erfindung in angemessenem Umfang zur Ausführung zu bringen, oder doch alles zu tun, was erforderlich ist, um diese Ausführung zu sichern;
2. wenn im öffentlichen Interesse die Erteilung der Erlaubnis zur Benutzung der Erfindung an andere geboten erscheint, der Patentinhaber aber gleichwohl sich weigert, diese Erlaubnis gegen angemessene Vergütung und genügende Sicherheit zu erteilen.

Dieser alte § 11 sollte unmöglich machen, daß der Inhaber eines Patents entweder den Patentgegenstand im Inlande nicht zur Ausführung bringe, vielmehr die Pro-