Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 57—68

Aufsatzteil

22. Februar 1916

Über die Löslichkeit von Naphthalin in Ammoniak, eine gelegentliche Ursache für Naphthalinverstopfungen.

Von SIEGFRIED HILPERT.

(Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Eingeg. 24./12. 1915.)

Bei einer in der neuesten Zeit in den Vordergrund getretenen fabrikatorischen Weiterverarbeitung des Ammoniaks ist die Reinheit des Ausgangsmaterials sehr wesentlich. In der Literatur und in den Anweisungen zur Untersuchung von Ammoniakwasser fehlt der Hinweis, daß auch aromatische Kohlenwasserstoffe in Ammoniak etwas löslich sind. Da nun in einer aus Kokereien stammenden, sonst sehr reinen Probe von verdichtetem Ammoniakwasser Naphthalin in gelöstem Zustand vorhanden war, wurden Versuche unternommen, um seine Löslichkeit in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Ammoniakgehalt sowie das Verhalten bei der Destillation festzustellen. Es zeigte sich auch, daß in reinem Wasser im Gegensatz zu den Angaben in Lunge¹⁾ „Steinkohlenteer“ das Naphthalin nicht ganz unlöslich ist und vor allem beim Erhitzen einer solchen Lösung sich im Dampf sehr stark anreichert. Auf Anregung von Professor Dr. Franz Fischer wurde ferner die Löslichkeit in reinem, verflüssigtem Ammoniak bestimmt. Nach den Angaben der Literatur²⁾ soll Naphthalin darin nur sehr wenig löslich sein, während sich bei der Ausführung der Versuche das Gegenteil herausstellte. Der Widerspruch rührt jedenfalls daher, daß bisher nur mit sehr kalten Lösungen gearbeitet wurde, die bei dem hohen Temperaturkoeffizienten naturgemäß ein falsches Bild geben mußten.

Wegen der großen Anzahl der notwendigen Naphthalinbestimmungen wurde die bisherige Methode zur Bildung des Pikrats erheblich abgeändert und so sehr beschleunigt, daß sie jetzt nur noch kurze Zeit in Anspruch nimmt. Gleichzeitig wurden noch die Eigenschaften des Naphthalinpikrats selbst näher untersucht. Die Angaben hierüber bilden den letzten Teil dieser Mitteilung.

Löslichkeit des Naphthalins in Wasser, wässerigem und reinem Ammoniak.

Ausführung der Versuche.

Die Löslichkeit wurde für zwei Temperaturen 0 und 25° bestimmt. Da der für diesen Zweck bestellte Thermostat zu spät eintraf, können die für 25° angegebenen Werte wegen des hohen Temperaturkoeffizienten um einige Milligramm vom richtigen Werte abweichen, was jedoch den Zweck dieser Arbeit kaum beeinträchtigt. Das für die Versuche dienende Ammoniakwasser war sehr rein und kam in Konzentrationen von 5, 10 und 25% NH₃ zur Anwendung. Bei jedem Versuch wurden 300 g des Ammoniakwassers mit 2 g Naphthalin 15 Stunden bei 25° geschüttelt und sofort filtriert, während die für 0° bestimmten Proben noch 12 Stunden in Eis gestellt und dann filtriert wurden. Der Weg zur Bestimmung des Naphthalins ist im letzten Teil angegeben. Für die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde jedesmal 1 kg geschüttelt und nach dem Filtrieren das gelöste Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben.

Für das Arbeiten mit verflüssigtem Ammoniak wurde eine Anordnung benutzt, die sich an die in der Literatur bereits beschriebenen Filtrierrohre anlehnt. Ein Glasrohr von 40 cm Länge und 8 mm Weite wurde in der Mitte mit

zwei, etwa 1 cm voneinander entfernten starken Einschnürungen versehen und der zwischen ihnen befindliche Hohlraum mit reinem, trockenem Asbest gefüllt. Die eine Hälfte der Röhre wurde nun mit 1 g Naphthalin beschickt und das Rohrende zu einer geschlossenen Capillare ausgezogen, durch welche gasförmiges Ammoniak unter einem Überdruck von 200 mm Hg eingeleitet wurde, während die andere Seite durch ein Äther-Kohlensäuregemisch gekühlt war. Wenn etwa 4—5 ccm flüssigen Ammoniaks sich angesammelt hatten, wurde auch die obere Capillare zugeschmolzen, das Rohr 5 Stunden bei der Versuchstemperatur unter häufigem Umschütteln belassen und zuletzt das Volumen der Lösung markiert. Nach dem Öffnen der oberen Capillare wurde das Ammoniak langsam verdampft, das zurückbleibende Naphthalin gewogen, und das Volumen der Lösung durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Das Verfahren gibt natürlich nur Annäherungswerte, da auch die Volumänderung des Ammoniaks durch Lösen von Naphthalin unbekannt ist.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt, und zwar geben die Zahlen das in 1000 g Lösungsmitteln enthaltene Naphthalin in Gramm.

		Löslichkeit des Naphthalins				
In	% NH ₃	0	5	10	25	100
		0,019	0,030	0,042	0,064	33
bei	0°					
	25°	0,030	0,044	0,074	0,162	120

In der Versuchsreihe bei 0° steigt die Löslichkeit von 0—10° Ammoniak etwa diesem proportional, dann aber erheblich stärker an. Bei 25° nimmt die Löslichkeit sogleich stärker zu und erreicht beim reinen Ammoniak den hohen Wert von etwa 1 zu 10. Ebenso nimmt auch der Temperaturkoeffizient mit steigendem Ammoniakgehalt zu und erreicht beim Reinammoniak den höchsten Wert. Wie stark auch die Löslichkeit durch höheren Ammoniakgehalt ansteigt, zeigen die Kondensate, die beim Destillieren von naphthalinhaltigem, starkem Ammoniak bei 0° entstehen. Schon beim Erwärmen auf Zimmertemperatur scheiden sich gleichzeitig mit dem Ammoniak erhebliche Mengen Naphthalin ab.

Da in der Technik die Komponenten natürlich nicht so rein nebeneinander vorkommen, wie es bei den eben beschriebenen Versuchen der Fall war, wurde an zwei Beispielen festgestellt, welchen Einfluß die Gegenwart typischer Verunreinigungen ausübt. Wie zu erwarten war, steigerte der Zusatz von Pyridin die Löslichkeit. Bei Anwesenheit von 2% Pyridin stieg die Löslichkeit bei 0° auf 0,082, bei 25° auf 0,245. Dagegen erwies sich Phenol als wirkungslos. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß die in einem einigermaßen reinem Ammoniak vorhandenen organischen Verunreinigungen die Löslichkeit wenig ändern.

Das Umgekehrte ist der Fall, wenn das Ammoniak an Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gebunden ist. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Naphthalin in 25%igem Ammoniak scheidet sich dieses größtenteils ab. Eine genaue Bestimmung ist hier nicht möglich, weil die beim Neutralisieren entweichende Kohlensäure Naphthalin mitnimmt.

Eine mit CO₂ gesättigte 4%ige Ammoniaklösung mit einem Zusatz von 0,5% Pyridin löste etwa die gleiche Menge Naphthalin wie Wasser selbst.

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Löslichkeit in Ammoniak nicht nur für Naphthalin charakteristisch ist. Die gleiche Eigenschaft wurde auch bei Acenaphthen und Inden festgestellt, und für ersteres die Löslichkeit bei 25° zu 0,07 g im Kilo (25% NH₃) bestimmt. Die anderen festen Kohlenwasserstoffe werden wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit Betriebsstörungen kaum hervorrufen.

¹⁾ Seite 255 (Braunschweig 1912.)

²⁾ Bronn. Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Seite 226. (Berlin 1905.)

Verhalten des Naphthalins bei der Destillation der ammoniakalischen Lösungen.

Vom besonderen Interesse in technischer Hinsicht ist nun das Verhalten des Naphthalins beim Austreiben des Ammoniaks. Beim ersten Anblick der an sich ungemein kleinen Löslichkeitszahlen wird man Verstopfungen der Rohrleitung durch ausgeschiedenes Naphthalin für unmöglich halten. Berücksichtigt man jedoch das starke Ansteigen der Naphthalintensität mit der Temperatur, so erhält man ein ganz anderes Bild. Bei den folgenden Überlegungen sind für Naphthalin die Dampfdrucke zugrunde gelegt, die in H. Bunte „*Zum Gaskursus*“, München 1912, S. 90 und im J. f. Gasbel. 52, 695 [1909] angegeben sind. Ein Kilo 25%iges Ammoniak gibt, wenn man das Wasser nicht berücksichtigt, 330 l Gas bei 0°, die etwa 0,015 g Naphthalin aufzunehmen vermögen. Da die gleiche Menge Ammoniakwasser bei 25° 0,16 g Naphthalin löst, muß sich nach dem Abtreiben und Abkühlen des Gases der größte Teil des Naphthalins ausscheiden. Soll dies verhütet werden, so darf die Temperatur der Rohrleitungen nicht unter 25° sinken. Bei einem technischen Ammoniak, das dem hiesigen Institut zur Untersuchung übergeben worden war, wurden 0,05 g Naphthalin im Kilo gefunden. Bei diesem Gehalt muß unter der Voraussetzung gleichzeitiger Vergasung in der Rohrleitung eine Temperatur von mindestens 10° herrschen, wenn das Naphthalin gasförmig bleiben soll.

Bei dieser Berechnung ist nur der günstigste Fall angenommen, daß nämlich das Naphthalin sich dem entweichenden Gase im gleichen Verhältnis beimischt, das vorher in der Lösung vorhanden war. Die Neigung zur Ausscheidung wird aber dann um so stärker sein, je mehr sich das Naphthalin mit seinem ganzen, der Destillationstemperatur entsprechenden Partialdruck verflüchtigt. Zur Prüfung dieser Frage wurde Ammoniak mit bekanntem Naphthalin Gehalt langsam erwärmt. Die abgehenden Gase durchstrichen mehrere hintereinander geschaltete, je 2 m lange Glasrohre, die durch Wassermäntel auf bestimmter Temperatur gehalten wurden. In den Rohren ließen sich auch geringe Spuren von niedergeschlagenem Naphthalin deutlich erkennen. Im zurückbleibenden Ammoniak wurde durch Bestimmung von Dichte und Gewicht die übergegangene Gasmenge sowie durch Analyse das zurückgebliebene Naphthalin bestimmt. Auf diese Weise war das Verhältnis des übergehenden Naphthalins und Ammoniaks im Durchschnitt für die Gesamtzeit der Destillation bekannt. Schwieriger war die Ermittlung des Wasserdampfes, und da dieser bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Gasmenge ausmacht, wurde er nicht berücksichtigt.

Versuch I.

200 g 25%iges Ammoniakwasser mit 0,0282 g gelöstem Naphthalin wurden langsam erwärmt, bis die Temperatur des Dampfes 40° betrug. Das entweichende Gas passierte zunächst ein Rohr bei 40° ohne Ausscheidung, dann ein anderes bei 14°, in dem sich viel Naphthalin niederschlug. Destilliert waren 0,009 g Naphthalin (32%) mit 11,9 g Ammoniak (24%), die unter Normalbedingungen 15 l entsprechen. Bei 0° können diese nur 0,0007 g Naphthalin in Dampfform halten, während für die wirklich übergegangenen 0,009 g die Sättigungstemperatur bei etwa 25° liegt. Man erkennt deutlich, daß Naphthalin schon bei dieser niedrigen Temperatur stärker übergeht als Ammoniak.

Versuch II.

Die gleiche Lösung wurde langsam bis 60° destilliert. Es gingen über 16,14 g Ammoniak mit 0,02 g Naphthalin. Erstere nehmen bei 30° den Raum von 23,6 l ein, in denen gleichzeitig 0,021 g Naphthalin dampfförmig bleiben können. Bei dieser Temperatur liegt also etwa der Taupunkt des genannten Gemisches. In der ersten Röhre herrschte die Temperatur von 40°, in der zweiten von 14°. Der oben angestellten Berechnung entsprechend, hatte sich nur bei 14° Naphthalin abgeschieden.

Der Versuch zeigte deutlich, daß mit der Temperatur der Destillation auch die Beimischung des Naphthalins zu-

nimmt. Die eben verwandte Lösung ist jedoch naphthalinreicher als die technischen Produkte. Es wurde daher der gleiche Versuch mit einer verdünnteren Lösung durchgeführt, die einer hier eingesandten Probe technischen Ammoniaks entsprach.

Versuch III.

1000 g 25%iges Ammoniakwasser mit 0,042 g gelöstem Naphthalin wurden langsam erwärmt, bis der Gasstrom 40° zeigte. Destilliert waren 41 g Ammoniak mit 0,016 g Naphthalin. Das entspricht bei 18° einem Raum von 57 l, die etwa 0,017 g Naphthalin mitführen können. In Übereinstimmung hiermit hatte sich während des Versuches in der auf 18° gehaltenen ersten Röhre keine Ausscheidung bemerkbar gemacht, wohl aber in einem kleinen dahinter befindlichen, eisgekühlten Erlenmeyer, in dem sich 0,065 g niedergeschlagen hatten.

Versuch IV.

66 g 25%iges Ammoniakwasser mit 0,009 g Naphthalin wurden mit 123 g Wasser verdünnt und bis 70° destilliert. Die Ausscheidungen traten hier schon im Kolbenhals und sämtlichen darauffolgenden Röhren ein.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Beim Destillieren eines naphthalinhaltigen Ammoniaks zeigt das entweichende Gas ein anderes Verhältnis von Naphthalin zu Ammoniak wie die Lösung. Es ist um so reicher an Naphthalin, bei je höherer Temperatur es abgetrieben wird. Dagegen ist die Beimischung niedriger, als dem Partialdruck des Naphthalins bei der Destillationstemperatur entspricht. Im allgemeinen ist es ratsam, die Temperatur der Rohrleitungen nicht unter 30° sinken zu lassen oder zur Entfernung des Naphthalins einen gekühlten Raum einzuschalten. Bei Anwesenheit von Pyridin tritt eine Erniedrigung der Ausscheidungstemperatur ein, da das wässrige Kondensat mehr Naphthalin zu lösen vermag. Dieses wurde auch bei einem Versuch beobachtet.

Über die Bestimmung des Naphthalins und das Naphthalin-pikrat.

Nach Küster³⁾ ist zur vollständigen Bindung des Naphthalins an Pikrinsäure mehrstündiges Erhitzen bei Wasserbadtemperatur notwendig. Hierzu wird ein Rundkolben benutzt, in dem die Lösung unter ihrem eigenen Dampfdruck erhitzt wird. Diese Vorschrift hat gewisse Nachteile, da das Naphthalin in den Kolbenhals hineindestilliert, wenn nicht auch dieser sich im Wasserbad befindet. Da man auf diese Weise gezwungen wird, die gebildeten Krusten wieder in die Pikrinsäure hineinzuspülen, ist das lange Erhitzen zwecklos. Es hat sich nun gezeigt, daß man die Vereinigung von Pikrinsäure mit Naphthalin zweckmäßig in Äther vornimmt und diesen dann abdestilliert. Die besten Resultate wurden nach folgender Vorschrift erhalten:

Das zu bestimmende Naphthalin (bis 0,2 g) wird in etwa 30 ccm Äther gelöst und in einem 200 ccm fassenden Rundkolben zu 50 ccm einer titrierten etwa $\frac{1}{20}$ -n. Pikrinsäurelösung hinzugefügt. Als Verschuß dient ein Korkstopfen mit durchgeführtem Glasrohr, das unten, wie bei Vakuumexsiccatoren, mit einer umgebogenen Capillare versehen ist. Man schüttelt etwa 2 Minuten kräftig durch und saugt unter ständigem weiteren Schütteln den Äther am Vakuum ab, bis die Flüssigkeit kalt geworden ist. Auf dem Wasserbad erwärmt man wieder bis etwa 30°, saugt wieder ab, bis der Äther vollständig verdampft ist und sich durch den Geruch kaum noch zu erkennen gibt. Wenn nötig, wird der Vorgang noch einmal wiederholt. Da das Pikrat sich hierbei noch nicht vollständig abscheidet, läßt man entweder 2 Stunden bei Zimmertemperatur oder 10 Minuten in Eis stehen und saugt den Niederschlag ab, wobei zweckmäßig ein Trichter nach Hirsch oder eine kleine Filterplatte mit gehärtetem Filter benutzt wird, um von der Lösung nichts zu verlieren. Man wäscht mit 5 ccm Eiswasser nach und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge mit Lackmus als Indicator zurück. Die Bestimmung dauert so etwa nur eine halbe Stunde, während

³⁾ Ber. 27, 1101 [1894].

bisher ein Vielfaches dieser Zeit erforderlich war. Man muß ferner berücksichtigen, daß in der Regel das zubestimmende Naphthalin nicht in reinen trockenen Krystallen vorliegt, sondern aus einem Gemisch durch Wasserdampf oder Äther isoliert worden ist, so daß man die Bestimmung in der eben beschriebenen Form anschließen kann. Die Resultate sind recht genau, wie man aus den folgenden Zahlen ersieht:

angew.	Pikrinsäure	verbraucht ccm NaOH	gefunden
0,0256	50	2,0	0,0256
0,1012	50	7,9	0,1011
0,1556	100	12,05	0,1542
0,2000	100	15,6	0,1996

50 ccm Pikrinsäure entsprachen 20,75 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Bei Anwendung von 0,3 g Naphthalin fielen die Resultate zu niedrig aus; Es gelang auch durch Abänderung der Bedingungen nicht, den Fehler unter 9,003 g herabzudrücken. Man wird also zweckmäßig die oben angegebenen Mengen nicht überschreiten.

Die Bestimmung schließt sich direkt an die Isolierung des Naphthalins aus dem Ammoniak an. Dasselbe wird unter sorgfältiger Kühlung in einer Kältemischung zunächst mit 5-n., dann mit 15-n. Schwefelsäure neutralisiert. Das Entweichen von Ammoniak muß wegen der damit verbundenen Naphthalinverluste unbedingt verhütet werden. Beim Neutralisieren scheidet sich das Naphthalin in Blättchen ab, die mit Wasserdampf übergetrieben werden. Hierzu sind nur etwa 20–30 ccm Destillat notwendig. Aus diesem sowie aus dem Kühler wird das Naphthalin mit Äther aufgenommen und in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt. Kontrollprobe: 0,0352 g Naphthalin wurden in 300 ccm 25%igem Ammoniak gelöst. Bei der Analyse gefunden 0,0358 g.

Da über die Menge der Pikrinsäure, die zur vollständigen Bindung des Pikrats notwendig sind, ganz verschiedene Ansichten herrschen, sollen noch einige Beobachtungen hinzugefügt werden. Das oben angegebene Auswaschen mit Eiswasser ist in der starken Zersetzlichkeit des Pikrats begründet. Ganz falsch ist die ältere Literaturangabe, daß das Pikrat nur durch kochendes Wasser langsam gespalten werde. Die gleichen Gewichtsverhältnisse des Systems Wasser, Pikrinsäure, Naphthalin-pikrat wurden von Brönsted⁴⁾ untersucht, der bei 20° die Normalität der mit Pikrat im Gleichgewicht befindlichen Pikrinsäurelösung zu 0,0065 fand. Beim Schütteln des Pikrats mit Wasser bei 15° erhielten wir stets eine 0,006-n. Pikrinsäurelösung (0,067 Gewichtsprozent), die sich beim erneuten Zusatz von Wasser immer wieder einstellte bis zur Erschöpfung des Niederschlags. Der Gegenversuch ergab denn auch, daß das Pikrat in einer solchen Lösung unverändert bleibt. Danach ist die Literaturangabe, daß Naphthalin-pikrat nur in einer gesättigten Pikrinsäurelösung unlöslich ist, nicht zutreffend. Überflüssig ist auch die Vorsichtsmaßregel, bei den Bestimmungen mit ganz konzentrierten Lösungen zu arbeiten, oder gar noch feste Pikrinsäure dem Bodenkörper hinzuzufügen. Bei der Naphthalinbestimmung kann man den beim Auswaschen des Niederschlags entstehenden Fehler dadurch verringern, daß man die dem Gleichgewicht entsprechende verdünnte Lösung zum Auswaschen des Pikrats benutzt und nachher entsprechend in Rechnung zieht.

Wir beobachteten ferner, daß das Pikrat sowohl trocken, wie auch in wässriger Suspension stark nach Naphthalin riecht. Es schien immerhin möglich, daß durch den Partialdruck des Naphthalins im Pikrat Fehler bei der Bestimmung im Gas entstehen. Es wurden 2 g Pikrat in 300 ccm einer 0,0063 normalen Pikrinsäure suspendiert und 160 l Luft in feinen Bläschen durchgeleitet. Da der Titer der Lösung nach Ersatz des verdunsteten Wassers keine Veränderung zeigte, muß man annehmen, daß hier eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Naphthalins im Gas nicht vorhanden ist.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von Naphthalin wurde bestimmt in Wasser, 5, 10 und 25%igem Ammoniakwasser, sowie in reinem Ammoniak bei 0 und 25°; ferner wurde der Einfluß von Phenol, Pyridin und Kohlensäure festgestellt,

⁴⁾ Z. f. phys. Chemie 78, 286 [1912].

2. Es wurde das Mengenverhältnis von Naphthalin und Ammoniak beim Destillieren bestimmt und die Ausscheidungs-temperaturen des Naphthalins bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

3. Es wurde eine vereinfachte Bestimmung des Naphthalins ausgearbeitet und das Verhalten des Naphthalin-pikrats näher untersucht. [A. 153.]

Abhandlungen, gerichtliche und patentamtliche Entscheidungen, Statistiken, Gesetze, Verordnungen und Bekanntmachungen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes (1. Halbjahr 1915).

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Eingeg. 17./1. 1916.)

I. Abhandlungen.

Mintz: „Der Krieg und der gewerbliche Rechtsschutz“. Vf. wünscht in seinem Vortrage eine Übersicht zu geben über die Einwirkungen des Krieges auf die Gesetzgebung und Rechtsprechung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes. — Vor allem war es England, welches zum Zwecke der Schädigung seiner Feinde harte Gesetze erließ; doch hat die Praxis gezeigt, daß die zuerst gehegten Befürchtungen im allgemeinen doch wohl übertrieben waren. So z. B. soll die zeitweilige Aufhebung von Warenzeichen nur bewilligt werden, wenn das Zeichen einem patentierten Gegenstande galt, und bereits seine Ausnutzung und eine Lizenz für das Patent bewilligt worden war. In Deutschland haben Patentamt und Reichsregierung im Einvernehmen mit den Interessenten von der Festsetzung irgendwelcher Gegenmaßregeln Abstand genommen. Der Hauptsache nach beschränkte man sich auf den Erlaß von Zahlungsverboten (vgl. hierzu die Äußerungen von Osterrieth, Cahn und Junc, Angew. Chem. 28, I, 485 [1915]). Vf. hält es für richtig, in Anbetracht der herrschenden Meinungsverschiedenheiten rechtzeitig eine Regelung dieser Frage für den Fall des Friedensschlusses ins Auge zu fassen (S. 49*–51*¹⁾).

M. Mintz und A. Osterrieth: „Der gewerbliche Rechtsschutz und der Krieg“. Vff. bringen eine übersichtliche Zusammenstellung über Gesetzgebung und Rechtsprechung auf dem Gebiete des gewerblichen Urheberrechts während des Krieges, die sich über Deutschland, Österreich-Ungarn, Belgien, Brasilien, Dänemark, Frankreich, Griechenland, Großbritannien, Australien, Canada, Neuseeland, Japan, Italien, Luxemburg, Portugal, Rumänien, Rußland, Finnland, Schweden, Schweiz und die Vereinigten Staaten von Amerika erstreckt. Die Gesetze, Bekanntmachungen und Verordnungen sind zum großen Teil im ursprünglichen Text angeführt²⁾ und betreffen u. a. folgende wichtige Gegenstände: Erleichterungen auf dem Gebiete des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechts im Inlande und in ausländischen Staaten; Zahlungsverbot gegen Frankreich und Rußland und Verlängerung der in der Pariser Übereinkunft vorgesehenen Prioritätsfristen. — Unter Belgien sind von Interesse die Bestimmungen über die Patentanmeldungen und die Zahlung von Patentgebühren, bei England die Grundsätze über die Erteilung von Kriegszwangslizenzen, über die Verlängerung der Prioritätsfristen und über die Ablehnung der Übersendung von Patentschriften an die deutsche Interessenten.

¹⁾ Die Seitenzahlen mit * beziehen sich auf den 20. Jahrgang [1915] der Zeitschrift „Gewerblicher Rechtsschutz u. Urheberrecht“.

²⁾ Im Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen (Jahrgang XXI, 1915) finden sich die gleichlautenden Veröffentlichungen für Deutschland S. 23, 99, 116, 118, 140, 142. — Österreich-Ungarn S. 5, 24, 25, 119, 143, 167, 168. — Dänemark S. 119. — Schweden S. 5, 100. — Schweiz S. 5. — Griechenland S. 99. — Großbritannien S. 4, 115. — Frankreich S. 166. — Rußland S. 119. — Italien S. 24, 33. — Belgien S. 24, 99. — Brasilien S. 118. — Canada S. 36. — Vereinigte Staaten S. 6, 25. — Australien S. 140. — Neuseeland S. 116.