ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 161—172 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 143 ▪ 18. März 1933, Nr. 11

Über die Bildung von Methylalkohol bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen unter hohem Druck.

Von Dr. Helmut Pichler und Dipl.-Ing. Rolf Reder,
Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

(Eingeg. 20. Dezember 1932.)

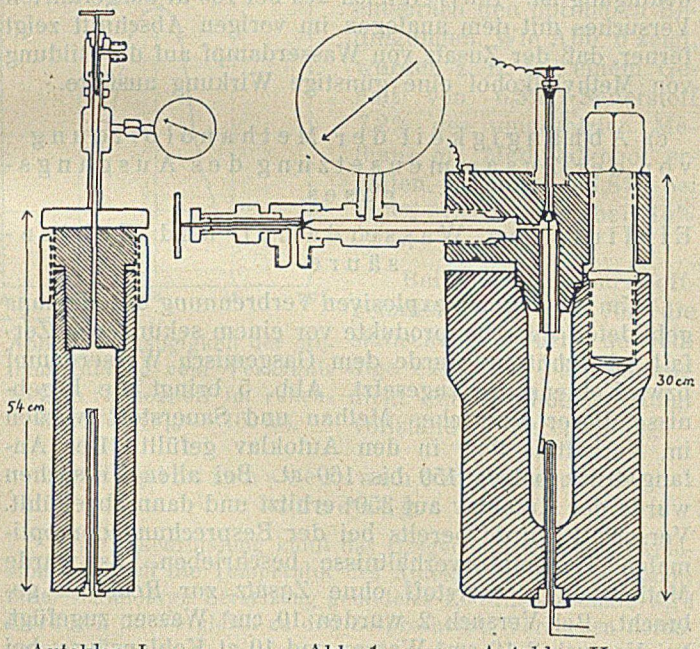
Die Gewinnung von Zwischenprodukten bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen besitzt einerseits technisches Interesse und kann andererseits in wissenschaftlicher Hinsicht zur Aufklärung der Verbrennungsvorgänge herangezogen werden. Auf die auf diesem Gebiete bereits bekannten zahlreichen Arbeiten und Theorien kann hier nicht eingegangen werden. Es seien aber die grundlegenden Untersuchungen von *Bone* und Mitarbeitern (1), *Tausz* und *Schulte* (2), *Moureu* (3), *Callendar* (4), *Bonhoeffer* und *Haber* (5), *Franz Fischer* und *Pichler* (6) erwähnt, ferner bezüglich der Gewinnung von Methylalkohol *Bone* (7) und *Kiyoshi Yoshikawa* (8).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat *Franz Fischer* zur Klärung der Frage des Auftretens von Zwischenprodukten bei der partiellen Verbrennung von Methan und Äthylen unter Druck ausgeführt. Sie behandelt vor allem die für die Bildung von Methylalkohol günstigen Bedingungen.

A. Versuchsanordnung.

Als Reaktionsgefäße für die statischen Versuche zur partiellen Oxydation von Methan und Äthylen mit Sauerstoff bzw. Luft dienten die in Abb. 1 dargestellten Autoklaven.

Autoklav I hatte einen Inhalt von 500 cm³. Das Manometer war so konstruiert, daß im Druckgefäß gebildete leichtflüchtige Substanzen nicht hineindestillieren konnten. Die



Autoklav I. Abb. 1. Autoklav II.

Temperatur wurde in dem von unten eingeschraubten Rohr mit einem Thermoelement gemessen. Autoklav II mit 100 cm³ Inhalt fand bei Versuchen mit besonders starker Druckbeanspruchung (> 550 at) Verwendung. Das Thermoelement, bestehend aus einem Stahlrohr mit einem in der Spitze angelöteten Konstantandraht war in den Boden eingeschraubt. Ein an den Autoklaven und das isoliert eingebaute Pendel (siehe Abb.) angelegter Strom konnte durch Kippen unterbrochen und so ein kräftiger Öffnungsfunken im Reaktionsraum erzeugt werden.

Beim Füllen der Autoklaven mit Methan und Sauerstoff wurde ein zweites empfindlicheres Manometer (1 bis 200 at) vorgeschaltet, um eine genaue Messung der Gasmengen zu ermöglichen. Die Autoklaven wurden von außen elektrisch geheizt. Das Endgas, dessen Zusammensetzung durch Analyse festgestellt wurde, passierte eine mit flüssiger Luft gekühlte

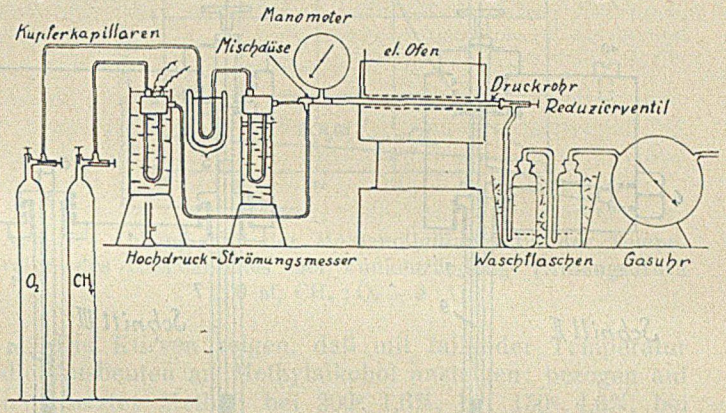


Abb. 2. Versuchsanordnung.

Vorlage. Hier blieben etwa dampfförmig vorhandene Produkte zurück. Sie wurden gemeinsam mit dem Inhalt aus dem Autoklaven auf Methylalkohol untersucht.

Die Anordnung für die Versuche mit strömenden Gasen zeigt Abb. 2.

Methan und Sauerstoff wurden aus mit Reduzierventilen versehenen Stahlflaschen entnommen. Sie waren durch Kupfercapillaren mit Strömungsmessern verbunden. Die gemessenen Gasströme (Methan und Sauerstoff) vereinigten sich in einer Mischdüse mit eingebauten Rückschlagventilen. Das anschließende Reaktionsrohr, ein Stahlrohr von 50 cm Länge, 7 mm l. W. und 2 mm Wandstärke befand sich in einem elektrischen Widerstandsofen von 45 cm Länge. Die Temperatur wurde außen am Rohr mit Thermoelementen, der Druck an der Gaseintrittsstelle mit einem Manometer gemessen. Das Stahlrohr war zur Vermeidung katalytischer Einflüsse mit einem Porzellanrohr drucksicher ausgekleidet. Am Ende des Reaktionsrohres wurde das Gas durch ein Reduzierventil entspannt und durch zwei eisgekühlte, mit Wasser gefüllte Waschflaschen und eine Gasuhr in den Gasometer geleitet.

Der Strömungsmesser für Methan ist in Abb. 3 in drei Schnitten wiedergegeben.

Das Gas trat bei 1 ein (Schnitt I), wurde durch eine Messingscheibe mit feiner Öse (4) gestaut und verließ bei 2 den Stahlblock. 1 und 2 waren Ansatzrohre zum Aufschrauben der Capillaren. Die Stauscheibe 4 war auf ein Stück Rohr mit Gewinde aufgelötet und durch die Öffnung 3 eingeführt. Die Kanäle 5 und 6 verbanden den Gasweg mit den Schenkeln eines U-Rohres aus Stahl (Schnitt II und III). Die Schraube 6 verschloß die Öffnung zum Bohren des Kanals 5. Die Schenkel des U-Rohres waren mit je einem Bund versehen und durch Brillenschrauben gegen die Dichtungsflächen im Stahlblock gedrückt. Der Ausschlag des Strömungsmessers (Höhe des Quecksilbers im Stahlschenkel) wurde elektrisch gemessen. Bei 8 war ein Messingstab isoliert eingeführt. Von diesem reichte ein Graphitstab (Bleistiftmine) in einen Schenkel des U-Rohrs und tauchte in das Quecksilber ein. Ein Stromkreis, der von einem Akkumulator über die Klemme 10 durch das Quecksilber, den Graphitstab und den Messingstab ging, änderte seinen Widerstand mit der Länge des Graphitstabes oberhalb des Quecksilbers. Durch Widerstandsmessung nach der Ohm-

schen Brückenschaltung konnte die Stellung des Quecksilbers ermittelt und das Instrument nach entsprechender Eichung als Strömungsmesser verwendet werden. Auf dem Meniskus im Schenkel 11 schwamm ein Hartgummikörper (12), der bei einem eventuellen Gasstoß das Quecksilber am Überlaufen in Kanal 6 verhinderte. Das ganze Instrument war in ein Ölbad mit konstanter Temperatur (50°) getaucht. Dadurch wurde eine Kondensation von Wasser an der Stauscheibe verhindert und die Dichte der Strömungsmesserflüssigkeit konstant gehalten.

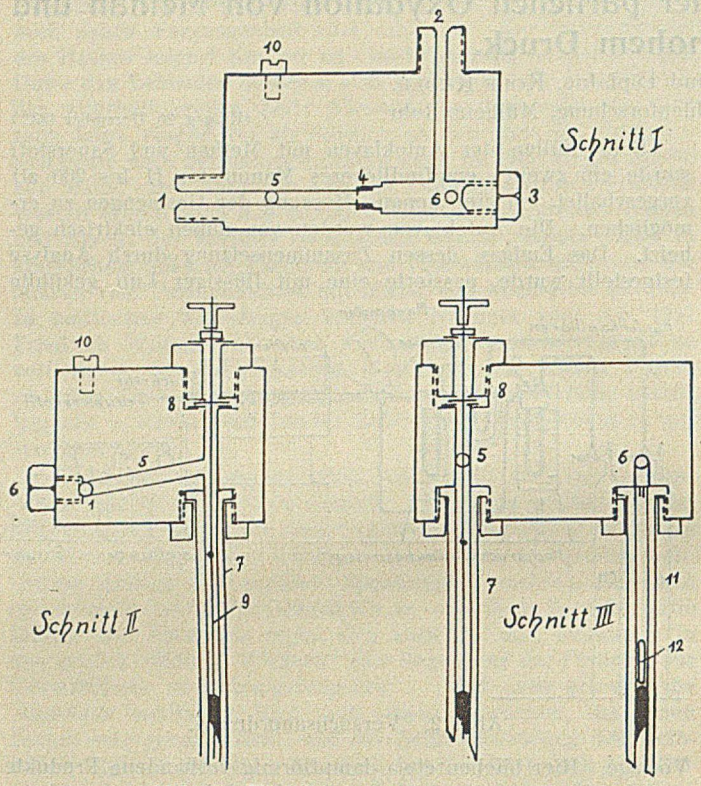


Abb. 3. Hochdruckströmungsmesser.

Für Sauerstoff eignete sich dieses Meßinstrument nicht, da das Quecksilber sich oxydierte und eine elektrische Messung unmöglich machte. Bei den verwendeten Drucken von max. 200 at konnte das U-Rohr aus einer dickwandigen Glascapillare hergestellt werden. Als Strömungsmesserflüssigkeit diente hier gefärbte Wasser-Glycerin-Mischung. Bei noch höheren Drucken müßte die Strömungsgeschwindigkeit thermoelektrisch gemessen werden.

Die beschriebene Versuchsanordnung gestattete bei hohen Drucken ein Arbeiten mit genau gemessenen Mengen strömenden Gases in beliebigen Mischungsverhältnissen.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte auf Methylalkohol wurde colorimetrisch mit fuchsinschwefliger Säure nach *Fellenberg* und *Deniges* (9) und gravimetrisch nach *Zeisel* in der von *Pregl* (10) abgeänderten Form durchgeführt. Diese wurde von uns für Flüssigkeiten modifiziert. Damit beim Einfüllen keine Verluste durch Verdunsten entstanden, wurde ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesaugt, der etwa entstandene Dämpfe im Steigrohr kondensierte. Das Steigrohr wurde während der Bestimmung mit einem kräftigen Luftstrom gekühlt, so daß Methyljodid überdestillieren konnte, während der Alkohol zurückblieb.

B. Versuche mit Methan.

1. Statische Versuche.

a) Abhängigkeit der Methanolbildung von der Temperatur.

Bei der Untersuchung der für die Bildung von Methylalkohol günstigsten Bedingungen wurde zu Anfang mit einem Gemisch gearbeitet, das Methan und Sauerstoff im Verhältnis 9 : 1 enthielt. Der Anfangsdruck betrug 160 at. Unterhalb 350° wurden keine Umsetzungen beobachtet. Bei 350° trat eine plötzliche Drucksteigerung auf 550 at ein, das Millivoltmeter zeigte gleichzeitig eine Temperaturzunahme um 100°. Das Endgas hatte folgende Zusammensetzung: 1,4% CO_2, 0,0% schwere Kohlenwasserstoffe, 0,4% O_2, 4,8% CO, 4,0% H_2, 86,4% CH_4, 0,0% C_2H_6 und 3,0% N_2. 2,8% des umgesetzten Methans wurden zu Methylalkohol oxydiert.

Bei Erhitzen auf höhere Temperaturen nahmen die Mengen gebildeten Methylalkohols wieder ab, ebenso bei längerem Verweilen der Gase auf der Temperatur, bei welcher Explosion eingetreten war.

b) Einfluß des Druckes.

Abb. 4 bringt den Einfluß des Anfangsdruckes auf die Ausbeuten an Methylalkohol. Es wurde wieder ein Methan - Sauerstoff - Gemisch 9 : 1 verwendet. Um die Heftigkeit der Explosion zu mildern, wurde etwas Wasser (15% Wasserdampf bez. auf dem Gesamtdruck) zugefügt.

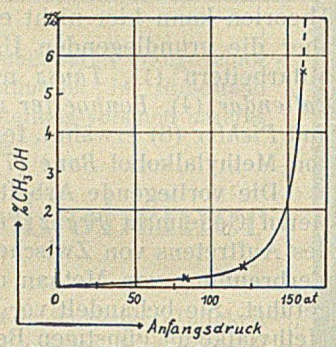


Abb. 4. Einfluß des Anfangsdruckes auf die Methanolbildung ($CH_4 : O_2 = 9 : 1$).

Versuche bei Atmosphärendruck ergaben kaum nachweisbare Mengen an Methylalkohol. Bei einem Anfangsdruck (von Methan + Sauerstoff) von 80 at wurden 0,23% des umgesetzten Methans als Methylalkohol erhalten, bei 120 at 0,42% und bei 160 at 5,6%. Dem Anfangsdruck des letzten Versuches entsprach bei 350° vor der Explosion ein Druck von 400 at. Die Abbildung zeigt, daß hoher Druck für die Bildung von Methylalkohol bei der Verbrennung von Methan Vorbedingung ist. Ein Vergleich des bei 160 at ausgeführten Versuches mit dem analogen im vorigen Abschnitt zeigt ferner, daß der Zusatz von Wasserdampf auf die Bildung von Methylalkohol eine günstige Wirkung ausübte.

c) Abhängigkeit der Methanolbildung von der Zusammensetzung des Ausgangsgases.

Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure.

Um die bei der explosiven Verbrennung des Methans gebildeten Zwischenprodukte vor einem sekundären Zerfall zu schützen, wurde dem Gasgemisch Wasserdampf bzw. Kohlensäure zugesetzt. Abb. 5 bringt die Ergebnisse dieser Versuche. Methan und Sauerstoff wurden im Verhältnis 9 : 1 in den Autoklav gefüllt. Der Anfangsdruck betrug 150 bis 160 at. Bei allen Versuchen wurde der Autoklav auf 350° erhitzt und dann abgekühlt. Versuch 1 wurde bereits bei der Besprechung der optimalen Temperaturverhältnisse beschrieben. Es wurde Methan und Sauerstoff ohne Zusatz zur Reaktion gebracht. Bei Versuch 2 wurden 10 cm³ Wasser zugefügt, bei Versuch 3 10 cm³ Wasser und 10 at Kohlensäure, bei Versuch 4 20 cm³ Wasser und 15 at Kohlensäure und schließlich bei Versuch 5 20 cm³ Wasser und 30 at Kohlensäure. Die zugesetzten Wasser- und Kohlensäuremengen sind in der Abbildung auf der Abszisse summarisch in Atmosphären- bez. auf Zimmertemperatur angegeben.

Bei allen Versuchen konnte man bei 350° am Ausschlag des Manometers Eintritt der Explosion feststellen. Je größer die zugesetzten Mengen von Wasserdampf bzw. Kohlensäure waren, desto schwächer waren die bei

der Explosion gemessenen Temperatur- und Druckanstiege. Die Kurven zeigen, sowohl bezogen auf angewandtes Methan und angewandten Sauerstoff wie auch auf umgesetztes Methan, ein Maximum. Dieses wurde erreicht, wenn der Druck von Wasserdampf + Kohlensäure 25% des Methansauerstoffdruckes betrug. In diesem Fall

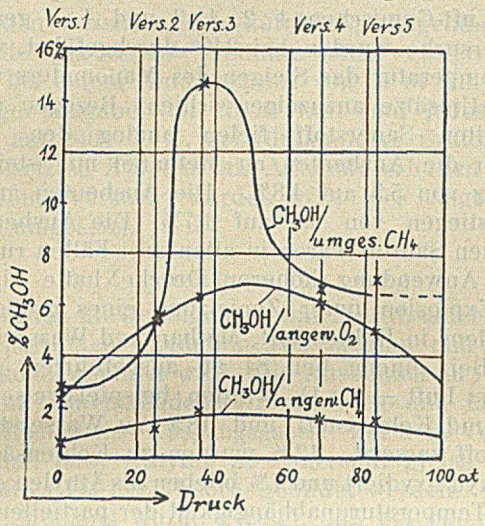


Abb. 5. Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure auf die Methanolbildung bei der Oxydation von Methan ($CH_4 : O_2 = 9:1$, $P_{20}^0 = 160$ at).

wurden 14,8% des umgesetzten Methans als Methylalkohol wiedererhalten (Versuch 3).

Einfluß des Methan-Sauerstoff-Verhältnisses.

Das nach der Versuchsreihe der Abb. 4 angewandte Methan-Sauerstoff-Verhältnis (10% Sauerstoff bez. auf Methan-Sauerstoff-Gemisch) entsprach den optimalen Bedingungen. Wie Abb. 6 zeigt, wurden z. B. bei einem Gehalt von 6,5% Sauerstoff 7,2% des umgesetzten Methans als Methylalkohol erhalten, bei 10,3% 14,8%, bei 11,3% 13,0% und bei 15% 2,7%.

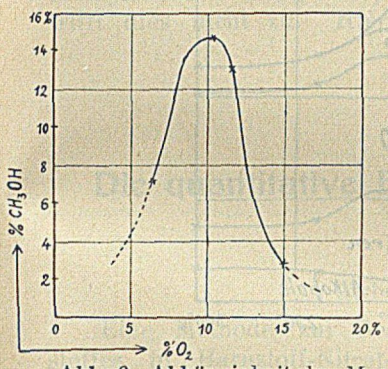


Abb. 6. Abhängigkeit der Methanolbildung vom Verhältnis Methan : Sauerstoff im ruhenden Gas ($P_{20}^0 = 160$ at).

Bei niedrigen Sauerstoffgehalten tritt die für die statischen Versuche notwendige explosive Verbrennung nicht ein, bei hohen erfolgt vollständige Verbrennung.

d) Explosionsversuche mit Funkenzündung.

Bei Funkenzündung kühlt das Gasgemisch nach der Explosion rasch auf die Temperatur des Autoklaven ab. Die Gefahr einer sekundären Zersetzung gebildeter Zwischenprodukte wird hierdurch im Vergleich zu den besprochenen Versuchen herabgesetzt.

Induktionsfunken können nicht verwendet werden, da selbst in ganz dünner Schicht das komprimierte Gas bedeutend durchschlagsicherer ist als das in Betracht kommende Isoliermaterial zum Einbau des einen Pols der Funkenstrecke. Als brauchbar erwies sich der Öffnungsfunken von 110 V Gleichstrom.

Zur Einleitung der Explosion mußten bei einer Autoklaventemperatur von 20 bzw. 100° 4 A aufgewendet werden. Es trat dann heftige Explosion ein. Im Endgas waren jedoch stets noch Reste von Sauerstoff. An den Wandungen des Autoklaven schied sich bei allen Versuchen etwas Kohlenstoff ab. Bei schwächeren Funken (Stromstärke < 4 A) mußte zur vollständigen Umsetzung mehrmals gezündet werden. Das hatte einen verstärkten, nebenher verlaufenden thermischen Zerfall von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zur Folge.

Versuche bei verschiedenen Autoklaventemperaturen, bei welchen unter Verwendung von 110 V und 4 A mit einem Funken gezündet wurde, zeigt Abb. 7.

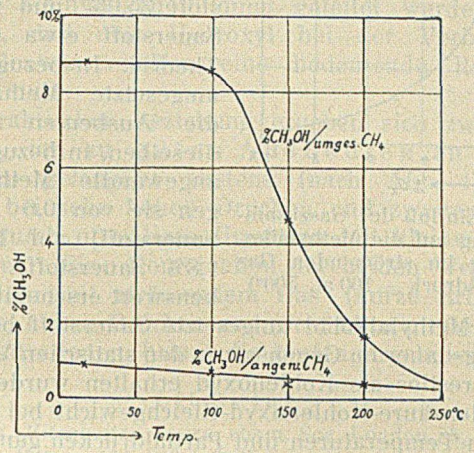


Abb. 7. Abhängigkeit der Methanolbildung von der Temperatur des Gasgemisches bei Funkenzündung (Anfangsdruck 160 at, $CH_4 : O_2 = 9:1$).

Die Kurven zeigen, daß mit fallender Temperatur die Ausbeuten an Methylalkohol ansteigen: bezogen auf umgesetztes Methan bei 200° 1,6%, bei 150° 4,6%, bei 100° 8,6% und bei 17° 8,8%. Eine weitere Erhöhung der Methanolausbeuten durch Zusatz von Wasserdampf konnte nicht durchgeführt werden, da dieser eine Zündung des Gasgemisches verhinderte.

e) Oxydation an Metalloxyden.

Auf Stuttgarter Masse als Trägermaterial wurden 20% der verwendeten Metalloxyde (hergestellt aus den Nitraten) niedergeschlagen. Der Autoklav I (Abb. 1) wurde mit diesem Material vollkommen gefüllt, Methan aufgepreßt, und auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Bei Verwendung von reinem Kupferoxyd wurde bei 100 at Druck und dreistündigem Erhitzen ein geringfügiger Umsatz beobachtet. Erst bei 500° trat starke Reduktion des Kupferoxyds ein. Methanolbildung konnte nur in ganz geringen Spuren festgestellt werden.

Bei Zusatz von 10% Nickel- bzw. Kobaltoxyd zum Kupferoxyd ging die Oxydation des Methans bereits bei einer um 100 bis 150° niedrigeren Temperatur vor sich. Geringe Mengen von Stickoxyden setzen die Temperatur der Methanverbrennung herab. Methylalkohol konnte bei diesen Versuchen, bei welchen mit den verschiedensten Drucken und Temperaturen gearbeitet wurde, nur in Spuren nachgewiesen werden.

2. Versuche mit strömendem Gas.

Durch die in Abb. 2 und 3 beschriebene Druckapparatur strömten bei 100 at stündlich 100 l Methan und 10 l Sauerstoff. Das erhitzte Stahlrohr war durch eine am einen Ende eingekittete Porzellancapillare mit 4 mm lichter Weite ausgekleidet. Die Aufenthaltsdauer der Gase in der erhitzten Zone betrug weniger als 10 sec.

Im Gegensatz zu den statischen Versuchen trat unterhalb 400° keinerlei Reaktion ein. Zündung erfolgte bei ungefähr 450°. Die Ausbeuten an Methylalkohol betrugen bei 460° 2,4% des angewandten Sauerstoffs und hielten sich bis 600° auf ungefähr gleicher Höhe. In bezug auf die Temperaturabhängigkeit zeigte sich auch bei anderen Methansauerstoffverhältnissen stets dasselbe Bild.

Abb. 8 bringt die Methanolausbeuten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgases.

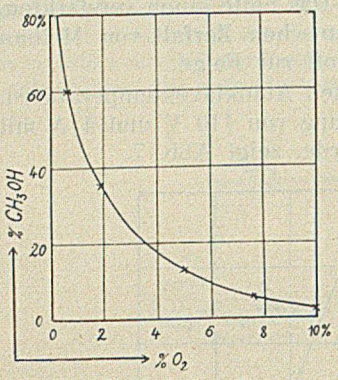


Abb. 8. Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Methylalkoholbildung im strömenden Gas (Reaktionsdruck = 100 at, 500°).

Bei Verwendung eines Gemisches mit 10% Sauerstoff betrug die Ausbeute 2,4%, mit 7,5% Sauerstoff 5,8%, mit 5% Sauerstoff 12,9%, mit 1,8%*) Sauerstoff 35,0% und mit 0,6% Sauerstoff etwa 60% der Theorie. In bezug auf das umgesetzte Methan sind die Ausbeuten ungefähr dieselben, in bezug auf das angewandte Methan steigen sie von 0,6 (bei 10% Sauerstoff) auf 1,5% (bei 1,8% Sauerstoff). Bemerkenswert erscheint, daß der nicht in Methylalkohol umgesetzte Sauerstoff bei kurzer Erhitzungsdauer im Gegensatz zu den statischen Versuchen beinahe restlos als Kohlenoxyd erhalten wurde, obwohl das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht bei den verwendeten Temperaturen und Partialdrucken ganz auf der Seite der Kohlensäure liegt.

Im Vergleich zu den statischen Versuchen sind hier die Reaktionsdrucke bedeutend niedriger. Würde man bei Abb. 8 in Analogie zu Abb. 4 einen auf Zimmertemperatur reduzierten Druck angeben, dann entspräche der hier verwendete Reaktionsdruck von 100 at einem in Abb. 4 angegebenen Anfangsdruck von weniger als 40 at. Bei diesem Druck wurden aber bei den statischen Versuchen nur Spuren von Methylalkohol gefunden.

C. Versuche mit Äthylen.

Die Versuche wurden mit Luft als Oxydationsmittel in dem in Abb. 1 wiedergegebenen Autoklaven mit 500 cm³ Inhalt ausgeführt. Die Arbeitsweise war mit Ausnahme der Untersuchung der flüssigen Oxydationsprodukte gleich der im ersten Teil wiedergegebenen. Der Inhalt des Autoklaven wurde gemeinsam mit dem der Vorlage auf organische Säuren und Alkohole untersucht. Die wäßrige Lösung der Reaktionsprodukte enthielt Methanol und Äthanol, Ameisen-, Essigsäure und höhere Säuren und Aldehyde. Die Säuren lagen größtenteils in Form ihrer Eisensalze vor, die sich an den Wandungen des Autoklaven gebildet hatten. Die Flüssigkeit enthielt Eisenoxyd und Kohlenstoff und war bei einigen Versuchen mit einer Ölschicht (Polymerisationsprodukte des Äthylens sowie hochmolekulare Säuren) bedeckt, die im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die filtrierte Lösung wurde zur Bestimmung der Säuren mit $^n/_{10}$ Natronlauge titriert, wobei sich das Eisen als Oxydul ausschied. Dieses wurde abfiltriert und quantitativ bestimmt. Das neutrale Filtrat wurde zum Nachweis der Alkohole durch Destillation eingeengt. Mit Hilfe der colorimetrischen Methode nach *Fellenberg* wurde der Methylakohol bestimmt, die Summe von Äthyl- und Methylalkohol nach *Zeisel* (Mikrobestimmung nach *Pregl*). Danach konnten Sauerstoffbilanzen aufgestellt werden.

Während Methan - Sauerstoff - Gemische eine untere Temperaturgrenze zeigten, unter welcher kein Umsatz nachgewiesen werden konnte, über der aber der Sauerstoff fast ganz verbraucht wurde, reagierten Äthylen und Sauerstoff in weiten Grenzen unter bedeutend langsamerer Reaktion miteinander. Schon bei 150° war ein deutlicher Umsatz von Sauerstoff und Äthylen aus der Endgasanalyse zu entnehmen, wenn auch die Alkohol- und Säurebildung sehr gering war.

Zusatz von Wasserdampf zeigte auch hier eine günstige Wirkung. Erstens verhinderte er eine sonst infolge teilweiser Polymerisation des Äthylens auftretende Ölbildung, zweitens hatte er ähnlich wie bei den Methanversuchen ein geringes Ansteigen der Ausbeuten an Methylalkohol zur Folge.

Zur Ermittlung des Einflusses des Äthylen-Luft-Verhältnisses wurde bei einem Gesamtdruck von 50 at mit Äthylen-Luft-Gemischen 4 : 2, 4 : 3 und 4 : 4 gearbeitet. Diese Versuche wurden bei 240° durchgeführt, weil bei dieser Temperatur das Steigen des Manometers vor sich gehende Umsätze anzuzeigen schien. Bezogen auf den angewandten Sauerstoff fielen analog den Methanversuchen die Ausbeuten an Methanol mit steigendem Luftzusatz von 5,5 auf 4,8%. Die Ausbeuten an Äthylalkohol stiegen von 0,6 auf 1,7%. Die Ausbeuten an organischen Säuren waren in allen drei Fällen rund 10%.

Die Anwendung höherer Drucke hatte eine sehr heftige Explosion unter Zersetzung eines großen Teils des Äthylens in Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff zur Folge. Bei einem bei 84 at ausgeführten Versuch (Äthylen : Luft = 1 : 1), wurden beispielsweise 63% zu Methan und Kohlenstoff und 18% zu Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt. 12% wurden zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydiert und 7% blieben als Äthylen erhalten.

Die Temperaturunabhängigkeit der partiellen Oxydation von Äthylen wurde bei 50 at Anfangsdruck und einem Mischungsverhältnis von Äthylen : Luft = 2 : 1 untersucht.

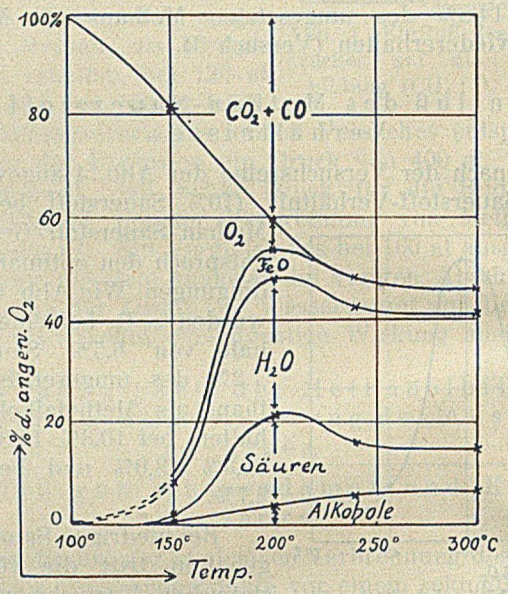


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von Äthylen mit Luft. (50 at Anfangsdruck, Äthylen : Luft = 2 : 1.)

Wie Abb. 9 zeigt, beginnen die Umsetzungen zwischen 100 und 150°. Bei etwa 200° wird sämtlicher Sauerstoff verbraucht. Die Bildung der Alkohole beginnt bei etwa 150° und nimmt mit steigender Temperatur stetig zu. Bei 300° werden 6,5% des angewandten Sauerstoffs für die Methylalkoholbildung und 0,3% für die Äthylalkoholbildung verbraucht. Das Maximum der Säurebildung war bei etwa 200° und betrug 18,5% des angewandten Sauerstoffs. Die Abbildung zeigt ferner die Sauerstoffmengen, die bei der Umsetzung mit Äthylen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser ergaben, und jene, die mit der Wand des Autoklaven reagierten.

Bezogen auf das angewandte Äthylen wurden 0,9% in Alkohole umgewandelt. Durch Anwendung eines sauerstoffreicheren Gemisches können die Ausbeuten auf 1,5% gesteigert werden. Einer weiteren Steigerung der Alkoholausbeuten durch Erhöhung des Sauerstoffgehaltes wird durch die Heftigkeit der Reaktion und die damit ver-

*) Gasmischungen mit weniger als 2% Sauerstoff wurden durch Mischen in der Vorratsbombe hergestellt und die Zusammensetzung durch Analyse ermittelt.

bundene vollständige Verbrennung eine Grenze gesetzt. Bezogen auf das umgesetzte Äthylen wurden etwa 4% Alkohole gebildet. Diese Ausbeuten werden somit erhalten, falls Äthylen mit Luft mehrmals zur Reaktion gebracht wird und die Reaktionsprodukte jedesmal entfernt werden.

Wurden zwischen den aufeinanderfolgenden Reaktionen die gebildeten Produkte nicht entfernt, dann konnten bei einem Anfangsdruck von 25 at Äthylen und dreimaliger Zugabe von 25 at Luft und jedesmaligem Erhitzen auf 240° 9,1%, bei fünfmaligem Erhitzen 7,3% des umgesetzten Äthylens als Alkohole erhalten werden. Bei diesem Versuch wurden 62% des angewandten Äthylens umgesetzt.

3. Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen untersucht, unter welchen bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen Methylalkohol gebildet wird. Die Ausbeuten an letzterem steigen mit zunehmendem Arbeitsdruck und fallendem Sauerstoffgehalt des Ausgangsgases. Bei dem Verhältnis von Methan bzw. Äthylen zu Sauerstoff gleich 10 zu 1 konnten etwa 7% der Theorie gebildet werden. Am Beispiel des Methans wurde gezeigt, daß bei einer Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes des Ausgangsgases auf 1% und darunter die partielle Verbrennung in der Hauptsache Methylalkohol bildet. Bei der Umsetzung eines Methan-Sauerstoff-Gemisches mit 0,6% Sauerstoff wurden etwa 60% des umgesetzten Methans als Methylalkohol erhalten. Die Bildung von Methanol wurde durch Wasserdampf und Kohlensäure begünstigt, durch die Anwesenheit metallischer Katalysatoren herabgesetzt.

Im Falle des Methans beginnen die Umsetzungen bei einer bestimmten Temperatur, die sich auch für die Methylalkoholbildung als optimal erwies. Bei Äthylen trifft dies nicht zu. Hier tritt bereits bei niedriger Temperatur eine langsame und allmähliche Verbrennung ein.

Es wurden Apparaturen beschrieben, die zur Durchführung von unter hohem Druck verlaufenden Gasreaktionen geeignet sind.

In theoretischer Beziehung ist auf Grund der Tatsache, daß die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff in der Hauptsache in der Richtung der Methylalkoholbildung geleitet werden kann, zu sagen, daß dem Hydroxyl bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Rolle zukommen muß.

In praktischer Beziehung ergeben sich zwei Möglichkeiten, um zu guten Ausbeuten an Methylalkohol zu gelangen: Erstens (nach Abb. 4) durch Arbeiten bei sehr hohen Drucken und zweitens (nach Abb. 8) durch oftmaliges Umsetzen mit kleinen Sauerstoffmengen. Eine Kombination der beiden Wege, d. h. ein Arbeiten mit strömendem Gas (kurze Erhitzungsdauer), bei hohen Drucken und nicht allzu großen Sauerstoffkonzentrationen, bringt die besten Ergebnisse.

Literatur.

1. *Bone* u. *Mitarbeiter*, Journ. chem. Soc. London **85**, 693, 1637 [1904]; Nature **124**, 839 [1929].
2. *Tausz* u. *Schulte*, Mitt. des chemisch-technischen Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe **1924**, Heft 2.
3. *Moureu*, *Dufraisse* u. *Chaux*, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 413 [1927].
4. *Callendar*, Engineering **123**, 147, 182, 201 [1927].
5. *Bonhoeffer* u. *Haber*, Ztschr. physikal. Chem. **137**, 263 [1928].
6. *Franz Fischer* u. *Pichler*, Brennstoff-Chem. **11**, 501 [1930].
7. *Bone*, Nature **127**, 481 [1931]; Fuel **10**, 194 [1931].
8. *Kiyoshi Yoshikawa*, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **15**, Nr. 289, 294/96, 304 [1931].
9. *Fellenberg*, Chem. Ztrbl. **1916**, I, 530; **1917**, I, 1154.
10. *Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse **1930**, S. 198.

[A. 10.]

Analytische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff in Mischdüngern.

Von F. Alten und H. Weiland

(Arbeiten aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Berlin-Lichterfelde.)

(Eingeg. 10. Februar 1933.)

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Harnstoff-Nitrat-Gemischen veröffentlichten 1929 *Lucas* und *Hirschberger* (1). Da diese Methode keine Möglichkeit bietet, die einzelnen Stickstofformen getrennt zu bestimmen, und auch bei nicht genauem Einhalten der gegebenen Arbeitsvorschrift Stickstoffverluste zu befürchten sind, haben wir eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, in Mischdüngern Nitrat-, Ammoniak- und Harnstoffstickstoff auch bei Gegenwart von die Titration des Ammoniaks mit Formaldehyd störender Phosphorsäure gesondert zu bestimmen.

Vorbereitung der Probe: 20 g der feingepulverten und gemischten Probe werden in einem 1000-cm³-Meßkolben mit etwa 900 cm³ kaltem Wasser ½ Stunde geschüttelt, auf 1000 cm³ aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat, das alle löslichen N-Verbindungen enthält, dient zur Bestimmung des löslichen Stickstoffes.

Unlöslicher Stickstoff: Der Filterrückstand wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, nach *Kjeldahl* (2) aufgeschlossen, und der Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

Löslicher Stickstoff: Für jede der folgenden Bestimmungen werden 50 cm³ des Filtrats = 1 g Mischdünger angewandt.

Gesamter löslicher Stickstoff: Das Nitrat wird, wie üblich, mit Dewarda-Legierung und Natronlauge versetzt, nach beendeter Gasentwicklung kurze Zeit gekocht, nach Abkühlen unter Luftabschluß mit Schwefelsäure angesäuert, mit der zur Absorption entweichender Ammoniakdämpfe vorgelegten verdünnten Schwefelsäure vereinigt, eingedampft und nach *Kjeldahl* (2) aufgeschlossen und der gesamte lösliche Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

Nitrat-Stickstoff: Die Bestimmung als Nitronnitrat nach *Busch* (4) ist bei Gegenwart von Harnstoff nicht angängig, da beim vorschriftsmäßigen Fällen in heißer, saurer Lösung Stickstoffverluste durch wechselseitige Harnstoff-Nitrat-Zersetzung eintreten. Wir oxydieren in dem Nitrat-Harnstoff-Ammoniak-Gemisch Ammoniak und Harnstoff mit Hypobromitlauge zu elementarem Stickstoff, zersetzen das Bromat durch schwaches Ansäuern und bestimmen nach Verkochen des Broms das unangegriffen verbleibende Nitrat nach *Dewarda* (3).

Man bereitet sich eine Hypobromitlauge, indem man 10 cm³ elementares Brom in 200 bis 250 cm³ 10%iger Natronlauge löst. 50 cm³ der Düngerlösung = 1 g Substanz werden pro 1% Ammoniak-Harnstoff-Stickstoff mit 10 bis 15 cm³ Hypobromitlösung versetzt und erwärmt. Nach Nachlassen der Gasentwicklung gibt man nochmals 25 cm³ Hypobromitlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Zur siedenden Lösung gibt man in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure, die ammoniakfrei sein muß, solange noch Bromdämpfe entweichen oder eine gelbe Färbung besteht, und läßt das Volumen nicht unter 300 cm³ sinken. Nach dem Austreiben des Broms versetzt man mit 5 cm³ Alkohol und einigen Tropfen Methylrot-Indikator. Wird der Indikator entfärbt, ist noch nicht alles Brom vertrieben; man erhitzt nochmals nach Zugabe von etwas Schwefelsäure, bis die Indikatorfarbe bestehen bleibt. Nach dem Neutralisieren mit NaOH bestimmt man dann das Nitrat nach *Dewarda* (3).

Ammoniak-Stickstoff: Die Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation mit Ätzalkali ergibt wegen teilweiser Zersetzung des Harnstoffes zu hohe Resultate. Auch bei der Destillation mit Magnesiumoxyd (5) konnten wir keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. Wir bestimmen das Ammoniak durch direkte Titration mit Lauge nach Zusatz von Formaldehyd (6); bei Anwesenheit von Phosphaten muß die Phosphorsäure zur Erzielung eines scharfen Umschlags beseitigt werden. Hierzu benutzen wir Aluminiumchlorid.

50 cm³-Lösung = 1 g Substanz werden in einen 250-cm³-Meßkolben pipettiert, etwas verdünnt, mit einigen Tropfen Bromthymolblau und 10 cm³ einer 10%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und mit etwa 10%iger Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Am Umschlagspunkt des Bromthymolblaus ist alle Phosphorsäure als Aluminiumphosphat, das überschüssige Aluminiumchlorid als Hydroxyd ausgefüllt. Man füllt nun zur Marke auf, schüttelt gründlich durch und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 cm³ des Filtrats — gleich 0,4 g Substanz — werden mit etwa 15 cm³ gegen Bromthymolblau neutralisiertem Formaldehyd versetzt und gegen Phenolphthalein mit $n/_{10}$-NaOH titriert.

Harnstoff-Stickstoff: Der Harnstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz Gesamt-Stickstoff weniger Ammoniak + Nitratstickstoff.

Zur Nachprüfung unserer Methode lösten wir zu 5000 cm³ eine Mischung von: 36,0 g KNO_3, 38,2 g NH_4Cl, 25,8 g KH_2PO_4.

Die errechnete Zusammensetzung des Gemisches war:
4,99% $N(NO_3)$ 25,70% K_2O 1346% P_2O_5 25,32% Cl 10,00% $N(NH_4)$.

In diesem Gemisch bestimmten wir den Ammoniakstickstoff durch Destillation und durch Titration und erhielten mit guter Übereinstimmung 9,75% $N(NH_4)$.

An Nitratstickstoff fanden wir aus Gesamt-N weniger Ammoniak-N und direkt nach Zerstören des Ammoniaks mit Hypobromit 4,82% $N(NO_3)$.

Zur Lösung der oben verwandten Mischung setzten wir steigende Mengen einer bekannten Harnstofflösung hinzu. Die Analysenresultate geben, wie in nachstehenden Tabellen gezeigt ist, sehr brauchbare Werte für die verschiedenen Stickstofformen.

Tabelle 1.

Angewandt			$N(NH_4)$				$N(NO_3)$				$N(NH_4 + NO_3)$			
Nitrophoska	Harnstoff g	Sa.	mg		%		mg		%		mg		%	
			soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.
1,0	0,000	1,00	97,5	97,9	9,75	9,79	48,2	47,9	4,82	4,79	145,7	145,8	14,57	14,58
1,0	0,043	1,043	97,5	98,0	9,35	9,40	48,2	47,9	4,62	4,59	145,7	145,9	13,97	13,99
1,0	0,1076	1,1076	97,5	98,1	8,80	8,86	48,2	48,0	4,35	4,33	145,7	146,1	13,15	13,19
1,0	0,2152	1,2152	97,5	98,2	8,02	8,08	48,2	48,0	3,97	3,95	145,7	146,2	11,99	12,03
1,0	0,4304	1,4304	97,5	98,1	6,82	6,86	48,2	47,8	3,37	3,34	145,7	145,9	10,19	10,20
1,0	0,6456	1,6456	97,5	98,1	5,93	5,96	48,2	48,0	2,93	2,92	145,7	146,1	8,86	8,88

Tabelle 2.

Angewandt			N (Gesamt)				N (Harnstoff) Diff.			
Nitrophoska	Harnstoff g	Sa.	mg		%		mg		%	
			soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.	soll	gef.
1,0	0,000	1,00	145,7	145,8	14,57	14,58	0,0	0,1	0,00	0,01
1,0	0,043	1,043	165,8	165,9	15,90	15,91	20,1	20,0	1,93	1,92
1,0	0,1076	1,1076	195,9	196,0	17,69	17,70	50,2	49,9	4,54	4,51
1,0	0,2152	1,2152	246,1	246,6	20,25	20,29	100,4	100,4	8,26	8,26
1,0	0,4304	1,4304	346,5	349,7	24,22	24,45	200,8	203,8	14,03	14,25
1,0	0,6456	1,6456	446,9	443,0	27,16	26,92	301,2	296,9	18,30	18,04

Literatur:

1. *Lucas* u. *Hirschberger*, Ztschr. angew. Chem. 42, 99 [1929].
2. *Kjeldahl*, Ztschr. analyt. Chem. 22, 366 [1883].
3. *Dewarda*, ebenda 33, 113 [1894].
4. *M. Busch*, B. B. 38, 861 [1905].
5. *König*, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 5. Auflage. S. 225.
6. Ebenda S. 226.

[A. 17.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

23. Dahlemer Medizinischer Abend.

10. Februar 1933.

Vorsitz: W. Heubner.

Fritz Kögl, Utrecht: *„Chemische und physiologische Untersuchungen über Auxin, einen Wuchsstoff der Pflanzen."*

Nach kurzer Rekapitulation der auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz-Wiesbaden, September 1932, vorgetragenen Ergebnisse[1]) berichtet Vortr. über seitdem erhaltene Resultate.

Bei dem geringen Wuchsstoffgehalt der bekannten pflanzlichen Ausgangsmaterialien ist es verständlich, daß zunächst die Reindarstellung des Auxins aus Harn versucht wurde. Über den zum gewünschten Erfolg führenden Reinigungsgang ist bereits früher berichtet worden (l. c.). Im ganzen konnten nach diesem Verfahren bisher 330 mg Auxin bzw. Auxinlacton dargestellt werden; die beiden Kristallisate zeigen nach neueren Befunden gleiche Wirksamkeit, durchschnittlich etwa 50 . 10⁹ Avena-Einheiten (l. c.) pro Gramm. Mikroanalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Titrationen führten zur Summenformel $C_{18}H_{32}O_5$ für Auxin bzw. $C_{18}H_{30}O_4$ für Auxinlacton. Das Studium der funktionellen Derivate ergab, daß im Auxin eine monocyclische, einfach ungesättigte Trioxy-

[1]) Referat diese Ztschr. 45, 656 [1932]; Original Naturwiss. 21, 1, 17 [1933].

carbonsäure vorliegt. Die Lösungen der beiden aktiven Kristallisate zeigen Mutarotation, die nach 2 bis 3 Stunden zu einem konstanten Endwert führt. Auf Grund der Arbeiten von *Haworth* und M. über die Hydrolysengeschwindigkeit von Lactonen ist anzunehmen, daß die Mutarotation im vorliegenden Fall durch die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der freien Säure und ihrem δ-Lacton bedingt ist. Im Institut des Vortr. ist es *Erxleben* gelungen, beim oxydativen Abbau des Auxins mit Permanganat eine optisch aktive Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_{24}O_4$ zu erhalten. Aus strukturchemischen Überlegungen ist zu folgern, daß die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung bei der Oxydation neu entstanden sind. Bei der Oxydation von Dihydro-auxin mit Chromsäure entstand neben Oxalsäure ein neutral reagierendes Oxydationsprodukt der Formel $C_{13}H_{24}O$, in dem wahrscheinlich das der C_{13}-Säure entsprechende Ringketon vorliegt. Zusammenfassend läßt sich heute über die Konstitution des Auxins sagen, daß die drei Hydroxylgruppen in einem Bezirk von fünf Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, dem auch das Carboxyl angehört. Der Ring des Auxins ist nicht endständig, er enthält sehr wahrscheinlich die Doppelbindung, und an dieser muß der C_5-Rest abzweigen.

Im Institut des Vortr. wird weiterhin an der Isolierung des Auxins aus pflanzlichen Ausgangsstoffen gearbeitet. Während die Versuche zur Darstellung aus Hefe noch im Gange sind, ist es kürzlich gelungen, aus einem Maiskeimöl des Handels nach etwa 300 000facher Anreicherung zwei aktive Kristallisate zu erhalten, von denen das eine nach allen Prüfungen identisch ist mit Auxin aus Harn. Das zweite Kristallisat stellt eine lactonisierbare, ungesättigte Säure von ungefähr gleicher physiologischer Wirksamkeit wie Auxin — jedoch mit einem um 13° niedrigerem Schmelzpunkt — dar. Vermutlich handelt es sich um ein Derivat des Auxins.

Bereits vor längerer Zeit sind vom Vortr. und kürzlich auch von *Maschmann* kleine Auxinmengen in menschlichen Carcinomen gefunden worden. Vortr. kann sich den weitgehenden Schlußfolgerungen von *Maschmann* nicht anschließen, um so weniger, als Auxin nach Versuchen von *A. Fischer* in Kopenhagen das Wachstum von Herzfibroblasten eher hemmt als fördert.

Wie bereits erwähnt, stellt die Wirksamkeit von 50 Milliarden Avena-Einheiten pro Gramm einen Mittelwert dar; die beobachteten Schwankungen der Wirksamkeit (zwischen 10 Milliarden und 100 Milliarden) sind nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen. Ein Zusammenhang mit den verschiedenen Faktoren der atmosphärischen Verhältnisse ließ sich nicht erkennen. Als jedoch die Wirksamkeit nicht allein in den Mittagsstunden der Versuchstage, sondern im Laufe von Tagesperioden von Stunde zu Stunde untersucht wurde, zeigte sich eine überraschende Abhängigkeit von der Tageszeit. Es sind Wirksamkeitsunterschiede bis zu 600% festgestellt worden; in der Regel zeigte sich in den frühen Morgenstunden ein ausgeprägtes Maximum der Wirksamkeit. Als die Pflänzchen durch Zinkblech- oder Bleikassetten abgeschirmt wurden, lag die durchschnittliche Wirksamkeit des pflanzlichen Wuchsstoffs erheblich höher, und es traten viel geringere Schwankungen während der Tagesperiode auf. Im Gegensatz hierzu zeigten Pflänzchen, die sich in einem Bakelitgehäuse befanden, die gleichen Schwankungen in der Wirksamkeit, wie sie bei parallel laufenden Versuchen an den frei stehenden Pflänzchen beobachtet wurden. Bei diesen von *Haagen-Smit* durchgeführten Versuchen ist die Wachstumsreaktion im Laufe von 24 Stunden jeweils an etwa 1500 Pflänzchen geprüft worden. Bei den erfolgreichen „Schutz"-Versuchen mit Metallkassetten handelt es sich anscheinend um die Ausschaltung eines elektrischen Feldes. In orientierenden Versuchen wurde in der Tat beobachtet, daß die Wirksamkeit des Auxins durch elektrische Felder und Ionisatoren stark beeinflußt werden kann. —

Im Verlaufe der Diskussion, an der sich u. a. Warburg, Schoeller, Heubner, Hartmann, Noack und Vortr. beteiligten, kamen noch einige wesentliche Gesichtspunkte zur Sprache. Bei Pflanzen ist zwischen Wachstum durch Zellvermehrung und durch Zellstreckung zu unterscheiden. Auxin fördert wohl nur das letztere, vielleicht durch spezifische Beeinflussung der Zellmembranen. Hefe- sowie Gewebekulturen stellen für die Prüfung der Art des Auxineffektes keine optimalen Objekte dar, da man nur die Bilanz mehrerer antagonistischer Vorgänge mißt. Geeigneter erscheinen gewisse Phytoflagellaten mit nur fünftägiger Wachstumsperiode. Die von *Euler* beobachtete zellvermehrende Wirkung von Haferspitzensekret auf Hefekulturen dürfte von dem ebenfalls dort vorkommenden „Bios" herrühren, das sich u. a. durch seine Unlöslichkeit in Äther von Auxin unterscheidet. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Wirkung von Follikelhormon auf das Blühen der Pflanzen und dem Auxineffekt ist zu sagen, daß Follikelhormon bei der Testreaktion an Haferkeimlingen unwirksam ist. Ob Auxin Einfluß auf das Blühen hat, wird im Institut des Vortr. geprüft werden. Die schwach positive Wirkung von Pepton-Präparaten könnte auf bakterielle Verunreinigung zurückzuführen sein. Vorläufige Versuche von *Brill* in Oppau über die Röntgenstrukturanalyse des Auxins haben die im Institut des Vortr. gefundene Molekulargröße bestätigt.

Bonner Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 20. Dezember 1932.

Dr. Wilhelm Weltzien, Krefeld: *„Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Cellulosefasern."*

Eines der Hauptprobleme bei der Erforschung der Faserstoffe ist die Frage der Inhomogenität. Nach den neuen Anschauungen dürfte sie im wesentlichen auf dem Vorhandensein wechselnder Kettenlängen, aber auch wechselnder Micellgrößen beruhen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit und ähnliche Eigenschaften von Gemischen keineswegs additiv aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten hervorgehen, da Quellungs- und Löslichkeitsbeeinflussung der einzelnen Komponenten untereinander in verschiedenster Weise auftreten. Diese Inhomogenität ist bei Kunstfasern bis zu einem gewissen Grade einfach aus der Löslichkeit in Natronlaugen steigender Konzentration zu erkennen, wobei zunächst bei etwa 12 volumproz. Lauge ein sehr stark ausgeprägtes Maximum auftritt und außerdem die in Lösung gehenden Mengen sehr stark schwanken. Andere Methoden zur Trennung der verschiedenen Komponenten sind z. B. die Fraktionierung der Celluloseester, die jedoch sehr schwierig ist. Da das Löslichkeitsmaximum in Natronlauge stets bei der Konzentration eintritt, wo die Alkalicellulose fertig gebildet worden ist, so ist zu schließen, daß alle diese Löslichkeitserscheinungen in Laugen nicht der Cellulose, sondern der Alkalicellulose zuzuschreiben sind, wie überhaupt Cellulose nur in ihren Verbindungen bestimmte Löslichkeitseigenschaften aufweist. Auffallend ist, daß beim Behandeln mit Natronlauge allein die maximale Grenze der Löslichkeit nicht erreicht wird, sondern erst beim Nachwaschen mit destilliertem Wasser. Dies dürfte darauf beruhen, daß Alkalicellulosen höherer Wasserlöslichkeit schneller in Lösung gehen, als die hydrolytische Spaltung in Cellulose und Alkalihydroxyd erfolgt.

Diese Zusammenhänge führen zu der Frage, wieweit auch natürliche Cellulose insofern inhomogen ist, als sie verschieden angreifbare Bestandteile enthält. Gereinigte Baumwolle ergibt höchstens 1—2% alkalilösliche Bestandteile. Anders, wenn man Cellulose mit Alkalilaugen längere Zeit behandelt. Da es bekannt ist und durch frühere Arbeiten von uns quantitativ festgelegt wurde, daß Alkalicellulose große Mengen von Sauerstoff verhältnismäßig schnell aufnimmt, so ist bei derartigen Versuchen ein Ausschluß auch von Sauerstoffspuren notwendig. Unter diesen Bedingungen ergibt sich, daß reine Baumwollcellulose und ähnlich auch Ramiecellulose beim Behandeln mit Alkalilaugen bei 60° nach etwa 8 Tagen etwa 10—15% Abbauprodukte bilden, die beim Auswaschen der Natronlauge mit Wasser in Lösung gehen. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches nehmen die in Lösung gehenden Mengen rasch ab und man erhält eine Cellulose, die unter Sauerstoffausschluß weiterer Laugeneinwirkung praktisch widersteht. Bei 30° und einjähriger Versuchsdauer wird dasselbe Endprodukt erreicht wie bei achttägiger Behandlung und 60°. Offenbar enthält also die gewachsene Cellulose einen Bestandteil, der durch Alkalien depolymerisiert wird, während der Rest unangreifbar bleibt. Dabei findet keine Zertrümmerung der Faser statt, diese behält ihren äußeren Zusammenhang und weist auch ein fast unverändertes Röntgenogramm der Hydratcellulose auf. Die Festigkeiten sinken maximal nur um etwa 30%.

Bei umgefällter Cellulose und Kunstfasern ergeben sich besondere Schwierigkeiten bezüglich Gleichmäßigkeit der Farbstoffaufnahme, andererseits aber sind mittels der Färbemethoden

sehr feine Unterschiede erfaßbar. Die Grundlage für exakte Versuche auf diesem Gebiet ist eine genau reproduzierbare Messung der Farbstoffaufnahme unter bestimmten Bedingungen, die colorimetrisch erreicht werden konnte. Die unegal aufziehenden Farbstoffe zeigen einen erheblichen, allmählich zunehmenden Einfluß der Elektrolytzusätze, ferner einen Temperatureinfluß derart, daß erst bei hohen Temperaturen das Maximum der Farbstoffaufnahme erreicht wird, und endlich schwerere Auswaschbarkeit mit ganz reinem, elektrolytfreiem Wasser. Die leicht egalisierenden Farbstoffe dagegen ziehen schon bei geringen Elektrolytzusätzen stärker auf, sind ferner auch bei Temperaturen von etwa 70° schon auf dem höchsten Punkt der Farbstoffaufnahme angelangt und lassen sich in vielen Fällen sehr leicht herunterwaschen. Dasselbe gilt auch für ein und denselben Farbstoff bei verschiedenen Fasern, z. B. Viscoseseide (unegal) einerseits und Kupferseide (egal) andererseits. Für die Theorie der substantiven Färbung ist dabei die Feststellung besonders wichtig, daß ein intensives Auswaschen bei 70° sowohl bei Baumwolle als bei Kunstseide mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit eine Entfernung der überwiegenden Mengen des Farbstoffes bewirkt, wobei viele Fasern wieder fast vollkommen weiß werden. Dieses Ergebnis läßt erkennen, daß von einer Fixierung im eigentlichen Sinne des Wortes bei der substantiven Färbung keine Rede sein kann, sondern daß lediglich unter dem Einfluß des Elektrolyten eine momentane Bindung mit der Faser zustande kommt, die durch einen natürlichen Aschengehalt sowie durch den Elektrolytgehalt aller technischen Wässer begünstigt wird.

Sitzung am 31. Januar 1931.

Prof. F. M. Jaeger, Groningen: *„Präzisionsmessungen physiko-chemischer Größen, insbesondere der spezifischen Wärme der Metalle und ihrer Legierungen bei hohen Temperaturen.“*

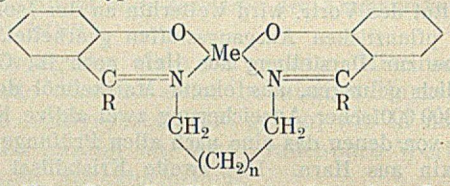
Vortr. behandelt zunächst einige der Prinzipien und Versuchsbedingungen sowie einige der hauptsächlichsten Fehlerquellen, denen bei Präzisionsmessungen bis 1650° besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist, insbesondere die Handhabung und fortwährende Kontrolle der Thermoelemente und die Inhomogenität der Temperaturverteilung im Ofen. Die zugrunde gelegte Temperaturskala und die Kalibrierung der Thermoelemente werden eingehend besprochen.

Im zweiten Teile des Vortrages werden die Messungen der spez. Wärme hochschmelzender Metalle bei Temperaturen zwischen 0 und 1625° erörtert, welche mit Hilfe eines großen Metallblockcalorimeters ausgeführt wurden. Die Methode wurde vom Vortr. so verfeinert, daß die mit stabilisierten Metallen erhaltenen Werte für c_p bis auf 0,1—0,2% reproduzierbar sind, auch bei den höchsten Temperaturen. Der erschreckende Mangel an Übereinstimmung der Werte der Literatur ist verursacht durch die Verwendung fehlerhafter und ungenügend kontrollierter Versuchsmethoden sowie durch den ungenügend definierten Zustand der verwendeten Metalle selbst. Nur nach ganz bestimmter thermischer Vorbehandlung erscheint es möglich, die Metalle in solchem „normalisierten Zustand“ zu erhalten, daß die entsprechenden Zahlen vollkommen eindeutig und reproduzierbar sind; andernfalls sind die Versuchsdaten mehr oder weniger zufällige, je nach der vorhergehenden mechanischen Vorbehandlung der Metalle. Diese Tatsachen wurden nachgewiesen an Platin, Silber, Kupfer und Gold. Die Verhältnisse der sechs Platinmetalle in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme, die Eigentümlichkeiten bei eintretender statischer (Ruthenium) oder dynamischer (Rhodium) Allotropie werden näher erörtert. Es wird gezeigt, daß bei keinem einzigen Metalle die von der Theorie geforderte obere Grenze der Atomwärme von 3 R Cal. zutage tritt, daß dieser Wert vielmehr schon zwischen 0—100° schnell überschritten wird in einer Weise, die von keinem der bisherigen theoretischen Ansätze erklärt werden kann. An den Legierungen PtSn, AuSn, $AuSb_2$ wird durch systematische Vergleichung der Eigenschaften der Komponenten und der Verbindungen gezeigt, daß das *Neumann-Kopp*sche Gesetz der Additivität der Atomwärmen in den Verbindungen keine Gültigkeit hat und die Abweichungen selbst eine Funktion der Temperatur sind. Die Abweichungen stehen in keinem direkten Zusammenhang mit den Änderungen des spezifischen Volumens bei der Entstehung der Verbindung aus ihren Komponenten; bei Mischkristallbildung treten sehr kleine Abweichungen von dem Additivitätsgesetze auf, diese sind aber von ganz anderer Größenordnung als bei intermetallischen Legierungen. Vortr. beleuchtet zum Abschluß das eigentümliche Verhalten des Berylliums bezüglich seiner Wärmeabgabe, je nachdem es von vornherein auf 450° und darüber erhitzt wurde oder nicht. —

Sitzung am 6. Februar 1933.

Prof. Dr. P. Pfeiffer: *„Über Nebenvalenzringe.“*

Man muß bei dem heutigen Stand der Wissenschaft drei Arten von Nebenvalenzringen unterscheiden, solche erster, zweiter und dritter Art. Zu denen erster Art gehören die inneren Komplexsalze, zu denen zweiter Art z. B. die Äthylendiaminmetallsalze, zu denen dritter Art die Diolmetallsalze. Es wird gezeigt, daß sich die Verbindungen mit Nebenvalenzringen ihrer Zusammensetzung nach viel enger an die carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen anschließen, als man meist geglaubt hat. Bei den Nebenvalenzringen erster und zweiter Art gibt es fast nur Fünfer- und Sechserringe; bei denen dritter Art sind die Viererringe bevorzugt, deren Bildung ganz der Polymerisation der Zimtsäuren zu Truxillsäuren und der Ketene zu Cyclobutadionen entspricht. — Dann werden eingehend die Verbindungen des Typus:



besprochen, die außerordentlich fest gefügt sind. In diesen und ähnlichen polycyclischen Nebenvalenzringsystemen, in denen die Nebenvalenzringe in hochatomare Hauptvalenzringe eingeschlossen sind, können die Nebenvalenzringe zweiter Art ebenfalls hochatomar sein, ja es können sich an ihrer Bildung sogar m-Phenylendiamin und Benzidin beteiligen.

Deutsche Geologische Gesellschaft, Berlin.

Sitzung am 1. Februar 1933.

Dr. Hans Stach: *„Zur Chemie der oberbayrischen Pechkohlen*[1]).

Die oberbayrischen Pechkohlen sind trotz ihres pechartigen Glanzes und ihres steinkohlenähnlichen Aussehens ihrer chemischen Natur nach echte Humusbraunkohlen. Ihre Humussubstanz besteht aus Huminsäuren, Huminen und sogenannter Restkohle. Diese Dreiteilung erfolgt auf Grund des Verhaltens gegenüber Alkalien. Huminsäuren sind darin in der Kälte leicht löslich, Humine bedürfen zu ihrer Auflösung der Erhitzung, und die Restkohle ist überhaupt nicht löslich. Der Gehalt der Pechkohlen an Huminsäuren beträgt nur 1 bis 3%, während er bei der gewöhnlichen deutschen Erdbraunkohle zwischen 25 bis 100% liegt. *Erdmann* führt den Mangel der Pechkohlen an Huminsäuren darauf zurück, daß die Bildung der Pechkohle aus Erdbraunkohle an Temperaturen von 250 bis 290° gebunden war. Huminsäuren sollen sich dabei unter Anhydridbildung in Humine bzw. durch Decarboxylierung und Verlust der sauren Eigenschaften in Restkohle umgewandelt haben. Neuere Untersuchungen konnten diese Ansicht nicht bestätigen. Mit Diazomethan lassen sich Huminsäuren in hellbraune, den Ligninen ähnliche Verbindungen umsetzen. In den Methylprodukten lassen sich Ester- und Äthermethoxyle nachweisen. Auch die Pechbraunkohlen, sogar die ihrer Huminsäuren beraubten Kohlen, reagieren mit Diazomethan unter Methylierung. Erhebliche quantitative Unterschiede im Methoxylgehalt der methylierten Huminsäuren und der methylierten Pechkohlen bestehen nicht. In den Huminen und Restkohlenbildungen der Pechbraunkohlen liegen vermutlich nur gealterte Huminsäuren vor (β- und γ-Huminsäuren), die sich von den α-Huminsäuren nur im Alterungsgrad unterscheiden. Die Entstehung des Pechglanzes der oberbayrischen Kohlen ist nach diesen Untersuchungen wahrscheinlich nur eine Folge des Druckes des sich faltenden Gebirges. Aus kolloidalem Huminsäure-Gel läßt sich künstlich eine Pechbraunkohle (Dopplerit) herstellen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß kolloidale Vorgänge (Peptisation und Quellung der Humussubstanz) während der Gebirgsbewegung und Gebirgsbildung die Entstehung der Pechbraunkohlen hervorriefen.

[1]) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 118 [1931].

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Zur Verantwortlichkeit eines Institutsdirektors. Dem Direktor einer großen Anstalt kann bei seiner umfangreichen Tätigkeit nicht zugemutet werden, alle Gutachten persönlich zu erstatten. Es muß ihm zugebilligt werden, sich der Hilfe und Unterstützung seiner Assistenten zu bedienen, wobei er allerdings pflichtgemäß zu ermessen hat, ob er die selbständige Erstattung von Gutachten ihnen völlig übertragen kann oder ob er sich die Nachprüfung vorbehalten muß. Ebenso muß es den Gutachtern überlassen bleiben, in welcher Weise und in welchem Umfange die Untersuchungen zur Vorbereitung des Gutachtens zu tätigen sind.

Diese Erwägungen sind angestellt in einem Urteil des Reichsversorgungsgerichtes vom 27. Januar 1932 — M Nr. 31058/30,8 — und beziehen sich auf die gutachtliche Tätigkeit des Direktors einer Universitätsklinik. Der zum Ausdruck gebrachte Grundsatz dürfte aber auch auf die gutachtliche Tätigkeit größerer chemischer Untersuchungsanstalten anzuwenden sein. *Merres.* [GVE. 13.]

Verordnung über die Befreiung einzelner Arten von Meßgeräten von der Verpflichtung zur Nacheichung. Vom 20. Dezember 1932. Die Bekanntmachung vom 18. Dezember 1911 (Reichsgesetzbl. S. 1064) wird dahin geändert, daß von der Verpflichtung zur Nacheichung ausgenommen sind ganz aus Glas hergestellte Meßgeräte sowie Bandmaße aus Papier zum einmaligen Einlegen in Stoffballen und in Kabel. Inkrafttreten nicht besonders bestimmt, demnach automatisch ein Tag nach Verkündung. (Reichsgesetzbl. 1933, I, S. 4.) *Merres.* [GVE. 4.]

Erste Verordnung über Änderung der Verkehrsfehlergrenzen von Meßgeräten. Vom 22. Dezember 1932. Die Verordnung über die Verkehrsfehlergrenzen der Meßgeräte vom 18. Dezember 1911 in der Fassung der Bekanntmachung vom 3. Mai 1930 (Reichsgesetzbl. I, S. 158) wird hinsichtlich der Bandmaße, der Fahrstreckenmesser an Kraftfahrzeugen und der Waagen geändert. Inkrafttreten nicht besonders bestimmt, demnach automatisch ein Tag nach Verkündung. (Reichsgesetzbl. 1933, I, S. 3.) *Merres.* [GVE. 6.]

Maß- und Gewichtsgesetzgebung. Erste Verordnung über Änderung der Eichgebührenordnung. Vom 22. Dezember 1932. Die Eichgebührenordnung vom 24. Mai 1924 in der Fassung der Bekanntmachung vom 3. Mai 1930 (Reichsgesetzbl. I, S. 153) wird sowohl hinsichtlich der allgemeinen Bestimmungen über die Kostenfestsetzungen (Art. 1) als auch hinsichtlich der Eichgebühren (Art. 2) in einigen Punkten geändert. Die Änderungen über die Eichgebühren beziehen sich auf Aräometer, Meßwerkzeuge für chemische und physikalische Untersuchungen, Meßwerkzeuge für chemische und physikalische Gasbestimmungen, medizinische Spritzen, Wassermesser. Die Verordnung tritt am 1. April 1933 in Kraft. (Reichsgesetzbl. 1933, S. 1.) *Merres.* [GVE. 5.]

Wassergesetzgebung. In Thüringen ist mit dem 1. Januar 1933 das Notgesetz über die Regelung der Rechtsverhältnisse am Wasser (Wassergesetz) vom 21. Dezember 1932 (Gesetzs. S. 199) in Kraft getreten. Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz werden noch erlassen. *Merres.* [GVE. 12.]

Neue Gruppeneinteilung im Reichspatentamt. Mit Wirkung vom 1. Januar 1933 ist eine neue Einteilung des technischen Arbeitsgebietes des Patentamtes vorgenommen worden. Die Zahl der Patentgruppen ist von bisher 9739 auf 19 424, also das Doppelte, erhöht worden, und zwar unter Zuhilfenahme von zwei Dezimalstellen hinter den bisherigen Gruppenbezeichnungen. Es ist demgemäß ein neues Gruppen- und Stichwortverzeichnis im Handel erschienen[1]). (Blatt f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1932, S. 282.) *R. Cohn.* [GVE. 27.]

Ein Patent ist nicht schon deshalb nichtig, weil der Fachmann zu seiner Ausführung noch Versuche anstellen muß. Gegen ein Patent mit dem Anspruch:

„Verfahren zur Verbesserung von Reibstoffen, gekennzeichnet durch Zugabe zu diesen Stoffen von Blei in reinem Zustande oder mit anderen Metallen legiert, vorausgesetzt, daß das Blei in diesen Legierungen vorherrscht",

war Nichtigkeitsklage erhoben worden. Das Patent wurde in erster Instanz vernichtet, wobei das Patentamt in den Gründen erwogen hat, daß zur Gewinnung eines wirklich brauchbaren Reibstoffes es verschiedener Einzelheiten für die Anwendung der empfohlenen Mittel bedürfe, über die die Patentschrift nichts Genaueres enthält. Es fehle demnach an einer genügenden technischen Weisung, nach welcher der Fachmann arbeiten könne.

Das Reichsgericht ist diesem Standpunkt nicht beigetreten. Es führte aus, daß es allerdings in beträchtlichem Maße der Versuche bedürfe, um zu dem verbesserten Reibstoff zu gelangen, den das Patent bezweckt. Eine Erfindung müsse zwar, um Patentschutz zu genießen, dermaßen fertig sein, daß der Fachmann mit den in der Patentschrift angegebenen Mitteln die Lösung jederzeit wiederholen könne. Das schließe jedoch nicht aus, daß er, um die Ausführung zu bewerkstelligen, noch Ausprobungen vornehmen müsse. Nur dürfen diese Versuche das für dergleichen Fälle übliche Maß nicht überschreiten, müssen die Gewähr der Aufgabenlösung bieten und dürfen ihrem Wesen nach nicht dem Bereich erfinderischer Tätigkeit angehören. (Reichsgericht vom 1. Oktober 1932. Mitteilungen v. Verband Deutscher Patentanwälte 1932, S. 299.) *R. Cohn.* [GVE. 25.]

Ein Patent darf durch teilweise Nichtigerklärung nicht einen anderen Charakter bekommen. Gegen ein Patent mit dem Anspruch:

„Vorrichtung zur Herstellung von Formstücken aus Celluloseestern, bei der die erhitzte Masse unter Druck durch Kanäle hindurchgepreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Kanäle die Preßformen anschließen, in welchen die heiß-flüssige Masse zu Formstücken erstarrt"

war Nichtigkeitsklage mit der Begründung erhoben worden, daß die gleiche Vorrichtung bereits für den Metallspritzguß bekannt sei. Das Reichspatentamt hat das Patent dadurch teilweise für nichtig erklärt, daß es den Patentanspruch folgendermaßen neugefaßt hat:

„Verfahren zur Herstellung von Formstücken aus Acetylcellulose, Plastifizierungsmitteln und Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die heißflüssige und unter Druck gehaltene Masse durch Kanäle in die Preßformen gedrückt wird, in welchen die heißflüssige Masse zu Formstücken erstarrt."

Das Reichsgericht hat diese Umformulierung als unzulässig angesehen, denn das Nichtigkeitsverfahren sei nicht dazu da, an die Stelle einer patentierten Erfindung eine andere zu setzen. Namentlich sei es unzulässig, ein Vorrichtungspatent unter der Form der Teilvernichtung in ein Patent auf ein Verfahren umzuwandeln, da der Schutz des Verfahrenspatentes nach § 4 Satz 2 PG. sich auch auf die durch das Verfahren unmittelbar hergestellten Erzeugnisse erstrecken würde. Eine solche Umwandlung sei nur berechtigt und geboten, wenn sich bei näherer Prüfung herausstellt, daß sich die Erteilungsbehörde in der Bezeichnung des Gegenstandes der Erfindung vergriffen und infolgedessen irrtümlich z. B. statt eines Verfahrens eine Vorrichtung unter Schutz gestellt hat. — Das Patent wurde im vorliegenden Fall vernichtet. (Reichsgericht vom 15. Oktober 1932. Mitteilungen v. Verband Deutscher Patentanwälte 1932, S. 338.) *R. Cohn.* [GVE. 29.]

Erhöhter Schutz für Verbandszeichen. Nach dem deutschen Warenzeichenrecht kann im allgemeinen nur derjenige ein Warenzeichen eintragen lassen, der es in seinem Geschäftsbetrieb zur Unterscheidung seiner Waren von fremden Waren benutzen will. Eine Ausnahme hiervon bilden die sogenannten Verbandszeichen, welche von rechtsfähigen Verbänden, die gewerbliche Zwecke verfolgen, auch dann angemeldet werden können, wenn die Verbände keinen eigenen Geschäftsbetrieb besitzen, sondern das Zeichen in den Geschäftsbetrieben der Verbandsmitglieder zur Warenkennzeichnung dienen soll. Die rechtliche Behandlung der Verbandszeichen richtet sich mit Ausnahme einiger Sonderbestimmungen bezüglich der Anmeldungsunterlagen, Übertragung, Löschung

[1]) Carl Heymanns Verlag, Berlin. Preis geb. RM. 30,— bzw. RM. 40,—.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN (Fortsetzung)

und Gebühren nach den allgemeinen Bestimmungen des Warenzeichengesetzes. Insbesondere ist also die Kollision eines Verbandszeichens mit anderen Warenzeichen so zu betrachten wie bei gewöhnlichen Warenzeichen.

Das Reichspatentamt hat nun den Standpunkt eingenommen, daß bei der Beurteilung der Verwechslungsfähigkeit ein Verbandszeichen besonders starken Schutz beanspruchen dürfe. Dies ergebe sich aus der Geschichte der Schaffung dieser Einrichtung, wonach die Verbandsmarke hauptsächlich dem Zweck dient, eine von dem Verbande gebotene Gewähr für Güte oder sonstige Beschaffenheit der Ware durch das Zeichen nach außen hin kundzugeben. Die widerrechtliche Benutzung des gemeinschaftlichen Zeichens enthalte eine schwere Verletzung von Treu und Glauben. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Verbandszeichen seien auch höhere Gebühren gewählt worden. Trotz dieser am 25. Oktober 1932 ausgesprochenen allgemeinen Regel ist von der gleichen Beschwerdeabteilung am nächsten Tag entschieden worden, daß das bekannte Verbandszeichen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker, welches aus einem Dreieck mit darin befindlichen Buchstaben V. D. E. besteht, nicht verwechslungsfähig mit einem Dreieck mit darin befindlichen Buchstaben L. H. ist. (Blatt f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1932, S. 266. Mitteilungen v. Verband Deutscher Patentanwälte 1932, S. 308.) *R. Cohn.* [GVE. 24.]

England. Neue Ausführungsbestimmungen zum Patentgesetz. Entsprechend der Neufassung des englischen Patentgesetzes[2]) sind auch die Ausführungsbestimmungen (Patent Rules) unter dem 25. Oktober 1932 neu formuliert worden. (Blatt f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1932, S. 283.) *R. Cohn.* [GVE. 28.]

Ungarn. Änderung des Patentgesetzes. Durch Gesetz vom 22. Juli 1932 ist die Schutzdauer der Patente von 15 Jahren auf 20 Jahre heraufgesetzt worden.

Um das ungarische Patentgesetz in Übereinstimmung mit den Vorschriften der Haager Revisionskonferenz der Pariser Verbandsübereinkunft zu bringen, ist die Einrichtung der Zwangslizenz geschaffen worden, welche an die Stelle der Zurücknahme des Patentes wegen Nichtausübung tritt. Zurücknahme kann jetzt nur noch erfolgen, wenn die Zwangslizenz während zweier Jahre nicht ausgereicht hat, um die Ausübung zu gewährleisten. (Blatt f. Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 1932, S. 262.) *R. Cohn.* [GVE. 23.]

Urlaubsvergütung. Eine immer wiederkehrende Frage ist, welchen Lohn der Arbeitnehmer verlangen kann, wenn der Urlaub in eine Zeit der Kurzarbeit fällt. Das RArbG. entscheidet in ständiger Rechtsprechung, daß nur der Lohn zu gewähren ist, den der Arbeitnehmer verdient haben würde, wenn er tatsächlich gearbeitet hätte, „da er sonst für die freie Zeit mehr erhielte als für die wirkliche Arbeitszeit, und auch günstiger gestellt wäre als seine Mitarbeiter, die in dieser Zeit arbeiten müßten". (Vgl. RAG. 390/32 in Jurist. Wochenschr. 1933, S. 244.) *Grombacher.* [GVE. 17.]

Bedarf die Pensionszusage einer Form? Das RArbG. verneint die Frage: Ein Ruhegehaltsversprechen wird einem Angestellten als Gegenleistung für seine Dienste gegeben, wobei es gleichgültig ist, ob das Versprechen während der Dienstzeit oder bei deren Ablauf erteilt wird. Es liegt deshalb weder eine Schenkung vor (§ 518 BGB., Form: notarielle Beurkundung) noch ein Leibrentenversprechen (§ 761 BGB., Form: Schriftlichkeit); letzteres nicht, weil ein solches „unabhängig und losgelöst von sonstigen Beziehungen und Verhältnissen der Parteien gewährt wird". (RAG. 224/32 in Jurist. Wochenschr. 1933, S. 240.) *Grombacher.* [GVE. 15.]

Bedeutung der Betriebsvereinbarung. Durch Kurzarbeitsabkommen im Wege der Betriebsvereinbarung (zwischen Firma und Angestelltenrat, § 78[2] BRG.) wurden gleichzeitig die Gehälter gekürzt. Das RArbG. erklärte hierzu, daß eine solche Vereinbarung unmittelbar auf alle Arbeitsverträge wirke, ohne daß es also zur Durchführung einer Kündigung oder Änderung des Einzelvertrags bedürfe. Ihre Wirkung erstreckt sich demnach auch auf den Vertrag eines zur Zeit des Abschlusses der Betriebsvereinbarung bereits gekündigten Arbeitnehmers. (Vgl. des näheren die ausführliche Entscheidung RAG. 102/32 in Jurist. Wochenschr. 1933, S. 242.) *Grombacher.* [GVE. 16.]

Arbeiterverträge mit Angestellten. Maßgebend dafür, ob ein Arbeitnehmer rechtlich als Angestellter oder als Arbeiter zu betrachten ist, ist nicht der Einzelarbeitsvertrag, sondern die wirkliche Sachlage. Für diese ist ausschlaggebend die Art der übertragenen und ausgeübten Verrichtung (§ 1 Angestelltenversicherungsgesetz, § 12 BRG., § 1 KündSchG., § 616 BGB., Berufsgruppenbestimmung des RArbM. vom 8. 3. 1924 — RGBl. I, 274). Sind Arbeitnehmer im Hinblick auf den in den angeführten gesetzlichen Bestimmungen enthaltenen Angestelltenbegriff rechtlich als Angestellte anzusehen, so steht ein Einzelarbeitsvertrag, in dem der ArbN. als Arbeiter behandelt wird, mit der wirklichen Rechtslage nicht in Einklang. (Vgl. des näheren RAG. 100/31 in Jurist. Wochenschr. 1933, S. 219.) *Grombacher.* [GVE. 18.]

[2]) Vgl. *Cohn*, diese Zeitschrift 45, 704 [1932].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachausschuß für Anstrichtechnik

beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker.

Sprechabend am Mittwoch, dem 22. März 1933, 17 Uhr pünktlich, in Berlin im großen Saale des Ingenieurhauses, Friedrich-Ebert-Str. 27.

Dr. D'Ans, Berlin: *„Erhöhen Anstriche die Brandgefahr?"* (Mit Lichtbildern.)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Ernannt wurde: Prof. Dr. W. Mohr, Direktor des Physikalischen Instituts der Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel, zum Verwaltungsdirektor dortselbst.

Habilitiert: Dr. W. Leithe, Assistent am 2. Chemischen Universitätslaboratorium Wien, für organische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der physikalischen Chemie an der philosophischen Fakultät der Universität Wien.

Gestorben: Dr. L. Ebel, Duisburg, langjähriger Vorsitzender des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen und der Ortsgruppe Duisburg des V. d. Ch. am 7. März. — Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. Th. Mente, Berlin (Sprengstoffchemie), im Alter von 72 Jahren am 11. Februar. — Dr. B. Pfyl, Regierungsrat und Mitglied des Reichsgesundheitsamtes am 19. Februar im Alter von 59 Jahren. — Dr. F. Schneiders, Chemiker, langjähriger Prokurist bei der Firma C. Gerhardt, Fabrik und Lager chemischer Apparate, Bonn, am 4. März. — Fritz Weber, Heidenau, Begründer und Inhaber der Dresdner Photochemischen Werke Fritz Weber, am 11. Februar im Alter von 70 Jahren. — Dr. H. Wolfs, Gewerbe-Oberchemierat, Vorstand der Versuchsanstalt für Bierbrauerei der Bayerischen Landesgewerbeanstalt Nürnberg, am 9. März.

Ausland. Prof. Dr. W. Mecklenburg, Moskau, hat seine dortige Tätigkeit aufgegeben und ist nach Deutschland zurückgekehrt.

NEUE BÜCHER

Thermochemie. Von Dr. W. A. Roth, o. Prof. an der Techn. Hochschule Braunschweig. Mit 15 Abbildungen. 11×16 cm. 103 Seiten. Sammlung Göschen, Bd. 1057. Walter de Gruyter u. Co., Berlin und Leipzig 1932. Preis in Leinen geb. RM. 1,62.

Der Hauptwert des Buches liegt wohl in den zahlreichen praktischen Erfahrungen des Autors, die er hier auf Grund seiner thermochemischen Untersuchungen zusammenfaßt. Zwangläufig ist hiermit auf dem kleinen Raum eine deutliche Subjektivität in den Zitaten und den vertretenen methodischen Ansichten verknüpft. Wer die thermochemische Forschung als abgeschlossen betrachtet, wird auch durch dieses kleine Werk von *Roth* eines Besseren belehrt. Eine ganze Reihe

thermochemischer Zahlenbeispiele zeigt, wie man bei Schwierigkeiten der unmittelbaren Wege mittelbar zum Ziele kommt.

Nicht zu verkennen sind manche Einzelheiten, gegen die sowohl der Experimentator als auch der theoretisch Interessierte Bedenken haben wird. Mancher wird wohl im methodischen Teil die calorimetrischen Grundgleichungen in der Form

$$\mathfrak{Q}_{T_{Anfang}} = W.\text{-}Kapaz._{Endsystem} \cdot (T_{Ende} - T_{Anfang}) \text{ und}$$

$$\mathfrak{Q}_{T_{Ende}} = W.\text{-}Kapaz._{Anfangsystem} (T_{Ende} - T_{Anfang})$$

vermissen, ohne deren sinnvolle Anwendung die im Buch z. T. vertretenen hohen Genauigkeitsansprüche nicht befriedigt werden können. Daß später inhaltlich gleiche Formeln in etwas anderer Form zur Erläuterung des *Kirchhoff*schen Satzes gebracht werden, reicht wohl für den praktischen Calorimetriker nicht ganz aus. Auch sind deutlich die Schwierigkeiten erkennbar, die sich dem Bestreben entgegenstellen, auf so kleinem Raum die drei Hauptsätze der Thermodynamik — selbst in zweckvoller Beschränkung — so weit mitzubehandeln, daß genügendes Verständnis für praktische Anwendbarkeit erreicht wird. Das Streben nach diesem wirklich nur durch gute Spezialwerke (*Schottky* oder *Ulich*) erreichbaren Ziel hat in dem Buch zur Folge gehabt, daß auch einige wegen der Kürze leicht mißverständliche Stellen unterlaufen sind. Z. B. ist nicht deutlich erkennbar, daß $\Sigma \Delta S = 0$ nur für Kreisprozesse gilt. Wünschenswert wäre es auch, in neuen einschlägigen Büchern die von der Deutschen Bunsengesellschaft empfohlene Nomenklatur nicht nur teilweise zu verwenden, also mit $Q = -\mathfrak{Q}$, $A = -\mathfrak{A}$ aufgenommene Wärme und Arbeit, mit ΔU Zunahme der inneren Energie zu bezeichnen.

Indessen wird der erfahrene Leser wertvolle Anregungen für die Praxis aus dem Buch schöpfen.

E. Lange, Erlangen. [BB. 6.]

Die Vitamine. Von Prof. Dr. Adolf Jolles. Verlag Franz Deuticke, Wien und Leipzig. Preis RM. 10,—, S 15,—.

Das Werk enthält insofern mehr als der Titel verspricht, als nicht nur die Vitamine, sondern gleichzeitig Fermente und Hormone abgehandelt werden und auch einige Kapitel den allgemeinen Ernährungsfragen sowie der Rohkost und dem Vegetarismus gewidmet sind. Dies könnte dem Leser nur willkommen sein, wenn dem Wollen auch das Vollbringen entspräche. Dies ist aber leider nicht durchweg der Fall. Greifen wir die den Titel des Werkes, „Die Vitamine", behandelnden Abschnitte heraus, so läßt die Darstellung Überblick und Disposition vermissen; z. B. wird der nicht über das Gebiet unterrichtete Leser kaum einen Überblick über die Wirkung und Bedeutung des Vitamins A gewinnen können. Auf S. 65 wird mitgeteilt, daß das Fehlen des Vitamins A Rachitis auslöse, auf S. 73, daß dieses Vitamin aus anderen Stoffen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht künstlich hergestellt werden kann. Wenige Seiten später wird dann aber Vitamin D und seine Entstehung bei der Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins richtig beschrieben, S. 79 folgt die Angabe, Vitamin A bestehe aus zwei verschiedenen fettlöslichen Vitaminen, von denen das eine mit Vitamin D bezeichnet wird. Nach Zwischenschaltung eines etwa 13 Seiten umfassenden Kapitels über Hormone werden die Beziehungen von Carotin zum Vitamin A richtig dargestellt, und schließlich folgen auf S. 120 und 122 zwei Vitamintabellen, in deren erster das Vitamin A wieder als antirachitisches Vitamin bezeichnet wird, während in der zweiten Tabelle die Vitamine A und D auseinandergehalten werden. Die Tabellen sind schon aus diesem Grunde unzulänglich, abgesehen davon, daß sie die Verhältnisse auch sonst z. T. fehlerhaft wiedergeben. Die durch den Titel des Werkes gestellte Aufgabe des Buches kann somit nicht als gelöst betrachtet werden.

Scheunert. [BB. 158.]

Taschenbuch für metallurgische Probierkunde. Bewertung und Verkäufe von Erzen für Geologen, Berg- und Hütteningenieure und Prospektoren. Von Dr.-Ing. C. Frick, Dozent für metallurgische Probierkunde an der Bergakademie Clausthal, und Dipl.-Ing. H. Dausch, Bergwerksdirektor. Mit 51 Textabbildungen. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1932. Preis geh. RM. 12,40, geb. RM. 14,40.

Auf dem Gebiete der metallurgischen Probierkunde, sowohl der qualitativen Lötrohrprobierkunde wie der quantitativen eigentlichen Probierkunde, bringt das Werk wenig Neues. Die metallurgische Probierkunde entstand in einer Zeit, die die modernen chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden noch nicht kannte, und ist unter möglichster Ausscheidung des nassen Weges eine Nachahmung der Hüttenprozesse im kleinen mit dem Zwecke der Gehaltsbestimmung. Die Bestimmungsmethoden für Edelmetalle auf trockenem Wege sind auch heute nicht, trotz quantitativer spektralanalytischer Methoden, durch bessere Methoden zu ersetzen. Die trockenen Bestimmungen für Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zinn haben exakteren analytischen Methoden weichen müssen. Infolgedessen hat die metallurgische Probierkunde, mit Ausnahme der Edelmetallbestimmungen, für den Hüttenmann an Bedeutung eingebüßt. Für den Bergmann, insbesondere den Geologen und Prospektor, ist sie nach wie vor ein unentbehrliches Hilfsmittel, wenn ihm ein größeres Laboratorium nicht zur Verfügung steht. Der Wert des Werkes kommt daher vornehmlich dem Bergmann zugute, denn es bringt nicht nur die notwendigen Kenntnisse der verschiedensten trockenen Bestimmungsmethoden, sondern gibt auch übersichtliche Aufstellungen über Größe, Gewichte, Preise und Lieferfirmen der verschiedensten Öfen, die notwendigen Materialien und Ausrüstungen. Auch Brennstoff- und Gasanalysen werden behandelt, jedoch ist das wichtige Kapitel der Probenahme etwas zu kurz gekommen. Die Verfasser haben die Grenzen für den Begriff metallurgische Probierkunde sehr weit gezogen, denn unter dem Kapitel „Nasses metallurgisches Probieren" ist eine Anzahl von Methoden für die wichtigsten Metalle zusammengestellt, die der analytischen Chemie entnommen sind und, streng genommen, nicht unter den Begriff „Probierkunde" fallen.

Der zweite Teil des Werkes bringt neben allgemeinen Angaben über Probenahme, Liefer-, Abnahme- und Zahlungsbedingungen die Angaben und Formeln für die Bewertung der wichtigsten Erze und Nichterze. Derartige Veröffentlichungen können naturgemäß nur einen zeitlich bedingten praktischen Wert haben, da die Erzbewertung bei den heute unnatürlich tief liegenden Metallkursen vielfach nach ganz anderen Gesichtspunkten vorgenommen werden muß als in Normalzeiten. Trotzdem gibt das Buch, das ja nicht für den Erz- und Metallhändler, sondern für den Bergmann geschrieben ist, gute Fingerzeige, um sich von dem Werte der entdeckten, geförderten und zu verkaufenden Erze ein Bild zu machen.

Dem Werke sind zahlreiche Tabellen über Maße, Gewichte, Münzsorten, Umrechnungsfaktoren, Gebührenverzeichnis für analytische Untersuchungen, sowie ein Verzeichnis der wichtigsten metallerzeugenden Unternehmen beigegeben. Besonderer Wert ist auf eine bis ins kleinste gehende Zusammenstellung von Expeditionsausrüstungen gelegt. Wegen dieser Vielseitigkeit wird das Handbuch in Fachkreisen Anklang finden.

Barth. [BB. 230.]

Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen. Von E. Schiebold. Leitfaden für Studierende der Physik, Chemie, Mineralogie, Metallkunde sowie der Ingenieur- und allgemeinen Naturwissenschaften. I. Band: Die Lauemethode. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. RM. 12,—, geb. RM. 13,—.

Die Lauemethode hat sich einen wichtigen Platz unter den Hilfsmitteln zur vollständigen Strukturbestimmung gewahrt; denn sie ist nach wie vor unentbehrlich bei der Frage nach der Symmetrie eines Kristalles und nicht übertroffen in der Möglichkeit, aus hochindizierten Ebenen genaue Parameterbestimmungen durchzuführen.

Diese sorgfältige und eingehende Einzeldarstellung stellt die Methode in einer abschließenden und zusammenfassenden Art dar, ermöglicht es, in Lehr- und Handbüchern nur mehr kurze Darstellungen zu bringen und auf die eingehenden Monographien zu verweisen und liefert dem an der praktischen Durchführung wirklich Interessierten viel mehr, als irgendeines der zusammenfassenden Lehrbücher über die Kristallstrukturbestimmung zu liefern vermochte.

Mit Hilfe vorzüglich gelungener projektiver und perspektivischer Zeichnungen und durch Heranziehung ausführlicher, sorgfältig bearbeiteter Tabellen erfährt man alles, was man zur Auswertung von Lauebildern wissen muß. Geometrie, Physik und Kristallographie werden in gleicher Weise vom Verfasser beherrscht und mit großem Geschick zu einer einheitlichen

Schilderung verwendet. Eine ausführliche und übersichtliche Literaturzusammenstellung schließt die Darstellung ab.

Der Verfasser ist ein führender Forscher auf dem in Rede stehenden Gebiet; ihm und der rührigen AVG. darf man es danken, daß hier wiederum ein in seiner Art unübertreffliches Büchlein erschienen ist. *H. Mark.* [BB. 5.]

Filmgebilde aus Viscose. Von Dr. Johann Eggert, Ingenieur-Chemiker. Mit 134 Abbildungen und 38 Tabellen im Text. Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden, herausgegeben von L. M. Wohlgemuth, Band L. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle/Saale 1932. Preis RM. 25,50.

Das vorliegende Buch ist die erste zusammenfassende und ausführliche Schilderung der Herstellung von Filmgebilden aus Viscose. Die ersten Kapitel behandeln den Zellstoff und die Eigenschaften der regenerierten Cellulose. Hier sind die Angaben über die Schädigung der Filmgebilde durch Fermente und Enzyme besonders hervorzuheben. In weiteren Kapiteln werden behandelt: die Herstellung der Viscose, die Zusammensetzung und Handhabung der Fällbäder, die Trocknung der Filmgebilde unter besonderer Berücksichtigung der Spannungsverhältnisse, die Ausfällung und Nachbehandlung von planen Viscosefolien, von Hohlkörpern (Flaschenkapseln) und Schlauchgebilden (Kunstdärmen), insbesondere die für das Trommelgießverfahren und das Schlitzgießverfahren erforderliche Apparatur, die Prüfungsmethoden für fertige Filmgebilde und die chemischen Untersuchungsmethoden für Ausgangs-, Hilfsstoffe und Zwischenprodukte. Das Buch, das 134 zum Teil sehr instruktive Abbildungen enthält, ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben. Es bietet neben theoretischen Grundlagen für die Herstellung von Viscosefolien und Angaben aus der Patentliteratur eine Fülle von interessanten Fabrikationseinzelheiten und kann daher allen Interessenten empfohlen werden.

Smolla. [BB. 7.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

HAUPTVERSAMMLUNG WÜRZBURG 7.–10. JUNI 1933

Bisher angemeldete Fachgruppenvorträge:

Fachgruppe für organische Chemie.

Dr. Billig, Frankfurt a. M.-Höchst: *„Über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und chemischer Konstitution."*

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Prof. Dr. F. Kögl, Utrecht: *„Auxin."* — Prof. Dr. Kuhn, Heidelberg: *„Über Carotine und Carotinoide."* — Prof. Dr. Lockemann, Berlin: *„Über Nachweis und Bestimmung von Rhodan, Brom und Jod in Blut und anderen Körperflüssigkeiten."* — Prof. Dr. Micheel, Göttingen: *„Vitamin C."* — Dr. Schnitzer, Frankfurt a. M.: *„Fortschritte der Therapie bakterieller Infektionen im Rahmen der allgemeinen Chemotherapie."* — Dr. Schwenk, Berlin: *„Zur Kenntnis der Follikelhormone."*

Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Dr. Färber: *„Die Chemie im Weltbild einiger Philosophen aus der jüngeren Vergangenheit."* — Prof. Dr. Lockemann, Berlin: *„Die Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs."* — Prof. Dr. Ruska, Berlin: *„Alchemie in Spanien."* — Prof. Dr. Walden, Rostock: *„Aus der Lebensgeschichte der Atomtheorie."*

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Dr. H. Pichler, Mülheim/Ruhr: *„Über die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Acetylen."*

Fachgruppe für Fettchemie.

Gemeinsame Sitzung mit der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff). Allgemeines Thema: „Neuere synthetische und natürliche Fettstoffe."

Dr. Franzen, Oppau: *„Esteröle."* — Priv.-Doz. Dr. Lederer, Hamburg: *„Über neuere synthetische Produkte mit seifenähnlichen Eigenschaften."* — Prof. Dr. J. Scheiber, Leipzig: *„Rationelle Synthesen auf dem Gebiete trocknender Öle."* — Prof. Dr. Schrauth, Berlin: *„Hochdruckhydrierung und Fettchemie."*

Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Für die diesjährige Hauptversammlung lautet unser Verhandlungsthema „Anstrichforschung". Außer kombinierten Sitzungen mit anderen Fachgruppen ist noch eine allgemeine Sitzung mit dem Thema „Strukturforschung auf dem Pigmentgebiet" in Aussicht genommen.

Dr. Blom, Zürich: *„Die Deformationstechnik von Filmen als Forschungsmittel."* — Dr. Droste, Leverkusen: *„Beitrag zur Ölhüllenbildung."* — W. Krumbhaar, Berlin: *„Anstrichtechnische Bedeutung von Natur- und Kunstharzen."* — J. Scheiber, Leipzig: *„Quellmessung als Mittel zur Kurzprüfung von Anstrichen."* — Prof. Dr. Wagner, Stuttgart: *„Strukturforschung auf dem Pigmentgebiet."* — Dr. Wolff, Berlin: *„Zum Problem der sogenannten Verschnittfarben."*

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Prof. Dr. Heß, Berlin: *„Über Probleme der Faserstoffchemie."*

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Patentanwalt Dr. Mestern, Berlin: *„Für die Chemie bedeutsame Wandlungen in der Auslegung der Bestimmung: ‚Neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung gestatten' im § 1 des Patentgesetzes."* — Patentanwalt Dr. Warschauer, Berlin: *„25 Jahre Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz."*

Fachgruppe für Wasserchemie.

Dr. Bach, Essen: *„Das Wasser und der Chemiker."* — Dr. Gaisser, Stuttgart: *„Ein Beitrag zur Kenntnis der aggressiven Kohlensäure des Wassers.* — Oberstadtphysikus Dr. Gegenbauer, Wien: *„Untersuchungen in einer zentralen Wasserversorgungsanlage. Ein Beitrag zur hygienischen Beurteilung und Kontrolle von Quellwasserversorgungsanlagen."* — Prof. Dr. Haupt, Bautzen: *„Einwirkung des Abbaues natürlicher organischer Verunreinigungen auf die Beschaffenheit von Oberflächenwässern."* — Dr. Merkel, Nürnberg: *„Untersuchungsergebnisse im Betriebe der städtischen Abwasserkläranlage Nürnberg-Nord.* — Dr. Splittgerber, Berlin: *„Geschichtliche Entwicklung der Kesselspeisewasserbehandlung. Rückblick und Ausblick."* — Dr. J. Smit, Amsterdam: *„Über den Blähungszustand des aktivierten Schlammes."*

Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

O. Prof. Dr. Niklas, Weihenstephan: *„Zur Frage der Bodenkartierung unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Bayern."* — Priv.-Doz. Dr. Scharrer, Weihenstephan: *„Zur Frage der biochemischen Wirkung des Bors."* — Prof. Dr. Trenel, Berlin: *„Der Einfluß der Zerfallprodukte des sauren Mineralbodens — Tonerde- und SiO_2-Hydrat — auf Wachstum, Ertrag und Nährstoffaufnahme von Hafer."* — Priv.-Doz. Dr. Wöhlbier, Rostock: *„Der Einfluß steigender Kalidüngung auf den Kaligehalt von Boden und Pflanze."* — Prof. Dr. L. Wolf, Berlin: *„Über die Wirkung des Titans, Galliums und Germaniums auf den Pflanzenwuchs."*

Fachgruppe für Luftschutz.

Gmeinhardt, Berlin: *„Die Verwendung von Reizstoffen im Polizeidienst."* — Koetschau, Hamburg: *„Anorganische Sorptionsmittel im Luftschutz."* — Lepsius, Berlin: *„Die chemischen Grundlagen des Luftschutzes."* — Stampe, Lübeck: *„Die Beeinflussung der Aufnahmeleistung von Atemfiltern.* — Wollin, Berlin: *„Über die Belüftung von Sammelschutzräumen unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Gesichtspunkte."*

MITTEILUNG DER GESCHÄFTSSTELLE

Hilfskasse.

Aus Mitgliederkreisen gingen an Einzelspenden für die Hilfskasse bis zum 31. Dezember 1932 1759,20 RM. ein, ferner vom Bezirksverein Rheinland 200,— RM. und von der „Sachtleben A.-G. für Bergbau und chemische Industrie", Homberg, 250,— RM. — Wir danken den Gebern herzlichst.

Das Kuratorium der Hilfskasse.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.