ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 675—690 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 553 ▪ 28. Oktober 1933, Nr. 43

Über niedrig acetylierte Fasercellulosen.

Von Dr. A. Rheiner, Chem. Fabrik, vorm. Sandoz, Basel. (Eingeg. 5. Juli 1933.)

Nach einem Vortrag anläßlich der „Studienwoche über Neuerungen in der Textilindustrie" am 6. April 1933 in Mülhausen.

I. Teil.

Herstellung und Eigenschaften der niedrig acetylierten Fasercellulosen.

Niedrig acetylierte Fasercellulosen (Mono- und Diacetate), die sowohl in den Lösungsmitteln für Cellulose (Kupferamminlösung, Zinkchloridlösung) als auch in den organischen Lösungsmitteln für die höher acetylierten Celluloseacetate unlöslich waren und eine gegenüber den ursprünglichen Fasern bedeutend herabgesetzte Hygroskopizität aufwiesen, wurden vor mehr als 30 Jahren erstmalig von *Cross* und *Bevan*[1]) aus gebleichter Baumwolle durch Behandlung mit siedendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat hergestellt. Leider waren diese Faseracetate, trotzdem sie äußerlich unverändert erschienen, infolge der hohen Reaktionstemperatur so brüchig, daß an ihre technische Verwendung als Textilmaterial nicht gedacht werden konnte.

Als daher 1906 in England ein Preis für ein Reservierungsverfahren von Baumwollgarn gegen substantive Farbstoffe ausgeschrieben wurde, änderten *Cross* und *Briggs* das ursprüngliche Verfahren in der Weise ab, daß die Durchführung der Acetylierung bei niedrigerer Temperatur möglich wurde[2]). Auch dieses Verfahren[3]) fand jedoch keinen Eingang in die Technik, weil es nur mit einer komplizierten Apparatur möglich gewesen wäre, das Acetylierungsgemisch während der ganzen Reaktionsdauer so gleichmäßig verteilt zu halten, daß die Acetylierung durch die ganze Fasermasse gleichmäßig erfolgt wäre; in der beschriebenen Form liefert es ungleichmäßig acetylierte Fasern. Später wurde von *Cassella*[4]) das von den Usines du Rhône[5]) patentierte Verfahren der Acetylierung mit dampfförmigem Essigsäureanhydrid auf die Herstellung der niedrig acetylierten Fasercellulosen übertragen; aber auch bei diesem Verfahren ist ohne komplizierte mechanische Einrichtung der im Acetylierungsgemisch lösliche Katalysator während der Acetylierung ungleichmäßig verteilt, und daher werden die Fasern ungleichmäßig verestert. Bei dem ebenfalls von *Cassella* stammenden Acetylierungsverfahren unter Verwendung außerordentlich schwacher Katalysatoren[6]) muß die Acetylierung wie bei dem ursprünglichen Verfahren von *Cross* und *Bevan* bei so hohen Temperaturen ausgeführt werden, daß eine Faserschädigung unvermeidbar ist.

Bei allen diesen Verfahren werden besondere Maßnahmen ergriffen, um die Auflösung der entstandenen Celluloseacetate zu verhindern (Verwendung sehr schwacher Katalysatoren[1, 6]); Acetylierung außerhalb der lösenden Gemische[2, 4]). Die Notwendigkeit solcher Maßnahmen erscheint schwer verständlich, da ja nach *Cross* und *Bevan*[1]) Cellulosemonoacetat im Acetylierungsgemisch unlöslich sein soll. Nun ist allerdings von verschiedenen Forschern die Existenz definierter niederer Faseracetate überhaupt geleugnet worden[7]). Die Acetylierung soll so verlaufen, daß zunächst nur die äußerste Schicht der Faser angegriffen und vollständig, d. h. bis zum Triacetat, verestert wird; nach der Quellung und Auflösung dieser vollständig veresterten Außenschicht im Acetylierungsgemisch ist dann neue, unangegriffene Cellulose freigelegt, an der sich derselbe Vorgang wiederholt, bis schließlich die ganze Faser aufgelöst[8]) oder wenigstens so stark gequollen ist, daß die ursprüngliche Festigkeit und Elastizität der Faser verlorengegangen ist[9]). Da jedoch zweifellos die erste Reaktionsstufe zwischen Cellulose und Essigsäureanhydrid ein Monoacetat ist, sollte bei schonender Durchführung der Acetylierung diese erste Stufe auch faßbar sein. Tatsächlich verläuft auch bei einigermaßen richtigen Reaktionsbedingungen die direkte Acetylierung der Cellulose zu den niedrig acetylierten Fasercellulosen ohne irgendwelche Schwierigkeiten.

Um praktisch brauchbare niedrig acetylierte Fasercellulosen zu erhalten, ist vor allem jeder Abbau der nativen Cellulose zu vermeiden. Zunächst wurde daher statt der in der Praxis damals allgemein üblichen Schwefelsäure das schwächer katalytisch wirkende Zinkchlorid benutzt, ferner wurde bei niedrigerer Temperatur (Zimmertemperatur) gearbeitet. Eine kleine Menge gebleichten Baumwollgarns wurde über Nacht in ein Acetylierungsgemisch aus 50 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Eisessig und 10 Teilen $ZnCl_2$ eingelegt; am nächsten Morgen wurden die scheinbar unveränderten Fasern abgepreßt, ausgewaschen und getrocknet. Sie erwiesen sich bereits als monoacetyliert. Besonders sorgfältig wurde geprüft, ob wirklich eine gleichmäßig acetylierte Faser vorlag. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um ein Gemisch von Cellulosetriacetat, niederen Acetylierungsstufen und unveränderter Cellulose im Sinne von *R. O. Herzog* (l. c. 7) handelte, war von vornherein gering, weil vorhandenes Triacetat sich zweifellos aufgelöst hätte, im Acetylierungsgemisch aber nur Spuren gelöster Cellulose nachweisbar waren. Auch in allen anderen Lösungsmitteln für primäre Triacetate war das so hergestellte Monoacetat selbst beim Siedepunkt unlöslich. Ein Gemisch von Diacetat, Monoacetat und unveränderter Cellulose konnte deshalb nicht vorliegen, weil die so hergestellten Produkte in allen Celluloselösungsmitteln vollständig unlöslich waren. Die Gleichmäßigkeit der Acetylierung wurde ferner durch mikroskopische Beobachtung von Faserquerschnitten, die mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt worden waren, bewiesen: die Querschnittsflächen waren vollständig gleichmäßig durchgefärbt (vgl. Fig. 1 a, b und c)[10]), was um so

[1]) *Cross* u. *Bevan*, Researches on Cellulose I, 35 [1901].
[2]) D. R. P. 224 330; Brit. Pat. 5016/1907.
[3]) Vgl. auch *Law*, Chem.-Ztg. 32, 365 [1908].
[4]) D. R. P. 347 130.
[5]) D. R. P. 258 879.
[6]) D. R. P. 380 994.
[7]) Vgl. z. B. *Heuser*, Lehrbuch der Cellulosechemie, 2. Aufl., S. 53/54. *Hottenroth*, Kunstseide 1926, 354. *R. O. Herzog* u. *Londberg*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 329, 750 (Anmerkung) [1924]. *Ost*, Ztschr. angew. Chem. 32, 89 [1919]. *Heß* u. *Trogus*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].
[8]) D. R. P. 139 669, Zeile 40—46. *Schwalbe*, Ztschr. angew. Chem. 24, 1256 [1911]. *Clément* u. *Rivière*, Matières plastiques 1924, 215.
[9]) *Clément* u. *Rivière*, l. c. 8, S. 236.
[10]) Die Mikrophotographien wurden von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. *Schuster*, hergestellt.

Querschnitte durch niedrig veresterte Fasercellulosen.

Niedrig acetylierte Fasercellulosen.

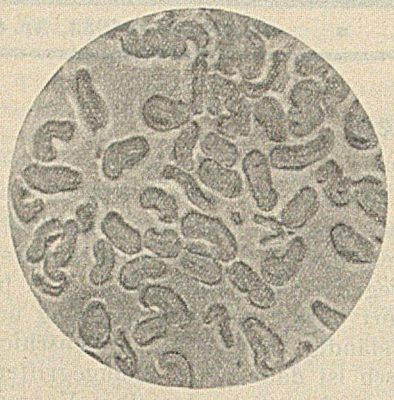


Abb. 1 a. Fasercellulosemonoacetat, aus nicht mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt mit 1-Amino-2-methyl-anthrachinon.

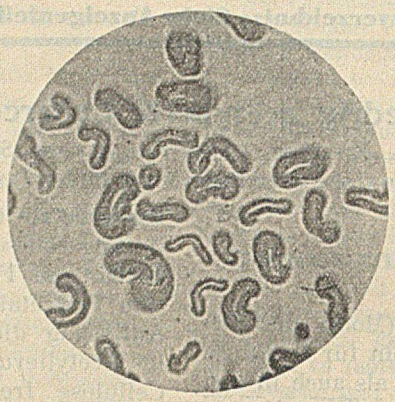


Abb. 1 b. Fasercellulosemonoacetat, aus nicht mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt, mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

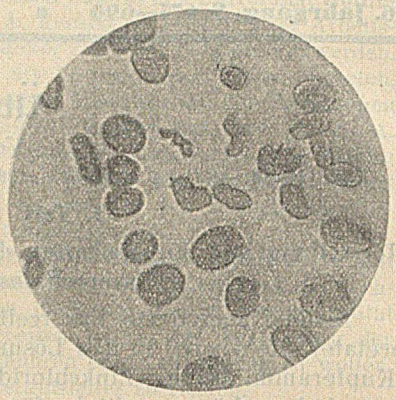


Abb. 1 c. Fasercellulosemonoacetat, aus mercerisierter Baumwolle, vollständig durchgefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

Verschiedene, nach vorheriger Alkalisierung durch Umsetzung mit Säurechloriden hergestellte Fasercelluloseester.

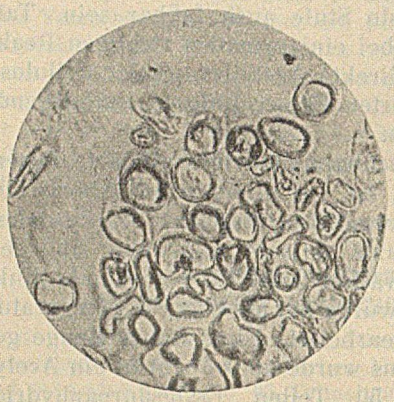


Abb. 4. Fasercellulosebenzoesäureester, nur in einer Randzone angefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

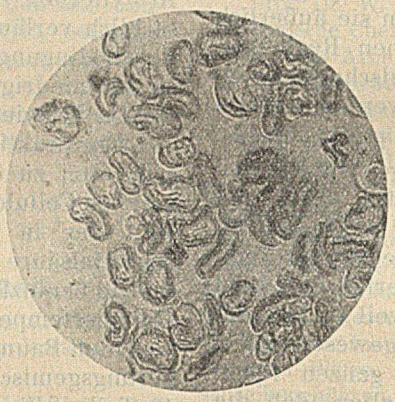


Abb. 5. Fasercellulose-p-toluolsulfoester, aus gelb gefärbter Baumwolle, daher innen gelb, Esterrandzone violett gefärbt mit 1,4-Diaminoanthrachinon.

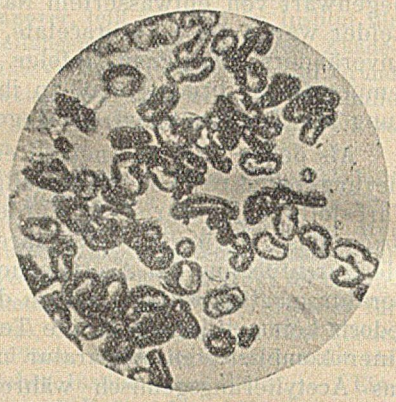


Abb. 6. Fasercellulose„farbstoffester", alkalisierte Baumwolle mit o-Nitro-p-toluolsulfochlorid verestert, reduziert, diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt.

überraschender war, als alle vom Vf. früher untersuchten faserigen Ester eine ringförmige Esterschicht um den unveränderten Cellulosekern gezeigt hatten (vgl. Teil II).

Alle bisherigen Ansichten über die Unmöglichkeit der direkten Herstellung niedrig acetylierter Fasercellulosen sind also unberechtigt.

Nach der niedrigen Acetylierung sehen die Fasern nicht nur im Acetylierungsgemisch, sondern auch im trockenen Zustande unverändert aus, weisen die gleiche Festigkeit und Elastizität auf und zeigen bei den erwähnten Reaktionsbedingungen nur einen etwas härteren Griff. Die Struktur des Baumwollhaares ist vollständig unverändert, sogar die Zerstreuungsfarben im polarisierten Licht sind dieselben. Der einzig erkennbare Unterschied besteht darin, daß die niedrig acetylierten Fasern etwas weniger gedreht erscheinen als die ursprünglichen.

Die teilweise Acetylierung der Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur gelingt also nach dem angedeuteten Verfahren ohne Schwierigkeiten. Nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen finden sich in den Patenten der Chemischen Fabrik vorm. *Sandoz*[11]). Wie Abb. 2 a und b zeigen, setzt die Acetylierung mit Gemischen, die verhältnismäßig wenig Essigsäureanhydrid und verschiedene Mengen $ZnCl_2$ enthalten, rasch ein, wird dann allmählich langsamer und kommt schließlich, wenn die Hauptmenge des vorhandenen Essigsäureanhydrids verbraucht ist, fast zum Stillstand, verläuft also durchaus regelmäßig.

Ähnlich wie gebäuchte oder gebleichte Baumwolle können auch mercerisierte Baumwolle, Sulfitcellulose oder Kunstseide aus regenerierter Cellulose unter Erhaltung der Struktur niedrig acetyliert werden. Da einige dieser Materialien von den Acetylierungsgemischen schwieriger angegriffen werden als gebleichte Baumwolle, ist es vorteilhaft, sie vor der Acetylierung reaktionsfähiger zu machen, z. B. durch mehr oder weniger energische Vorbehandlung mit Essigsäure verschiedener Konzentration.

Wie die Acetylierung werden auch andere unter Erhaltung der Struktur durchgeführte Veresterungen, z. B. mit einfachen oder gemischten Fettsäureanhydriden oder -chloriden, mit anorganischen Säuren oder deren Derivaten usw. verlaufen, wenn die Cellulose mit dem Veresterungsmittel direkt behandelt wird. Ganz anders verlaufen dagegen Veresterungen nach vorheriger Alkalisierung der Cellulose (vgl. Teil II).

Wissenschaftlich interessant ist die Frage, an welchen Stellen der Faser die ersten Essigsäuregruppen eintreten.

[11]) D. R. P. 525 084, 530 395; Brit. Pat. 280 493, 314 913, 323 500, 323 515, 323 548, 324 680; Amer. Pat. 1 861 320 usw.

Da schon sehr niedrig acetylierte Cellulosen eine ausgesprochene Affinität zu Acetatseidenfarbstoffen besitzen, gelingt es durch mikroskopische Beobachtung solcher Faser festzustellen, daß selbst Fasern, die nur ein Viertel

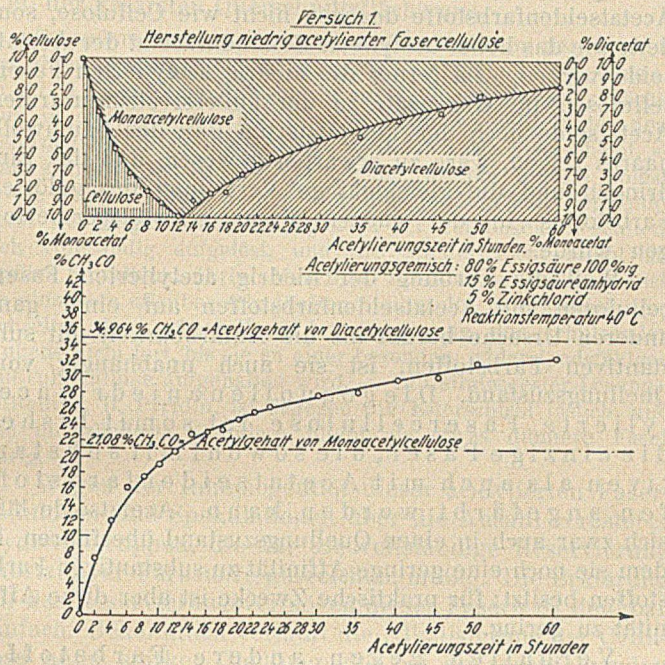


Abb. 2a.

oder die Hälfte des für ein Monoacetat theoretischen Essigsäuregehalts aufgenommen haben, durch Acetatseidenfarbstoffe schwach, aber vollständig durchgefärbt werden, die Acetylierung also von Anfang an gleichmäßig durch die ganze Faser hindurch erfolgt. Ein solcher gleichzeitiger Angriff der Cellulose in den inneren und äußeren Faserschichten steht mit modernen Anschauungen über die Struktur der Cellulose[12]) im Einklang. Die langgestreckte Form der Cellulosemoleküle und die abstehenden CH_2OH-Gruppen machen eine besondere Art der Raumerfüllung in den Cellulosefasern wahrscheinlich, indem die Cellulose keine geschlossene Oberfläche besitzt, an der sich die Reaktionen abspielen.

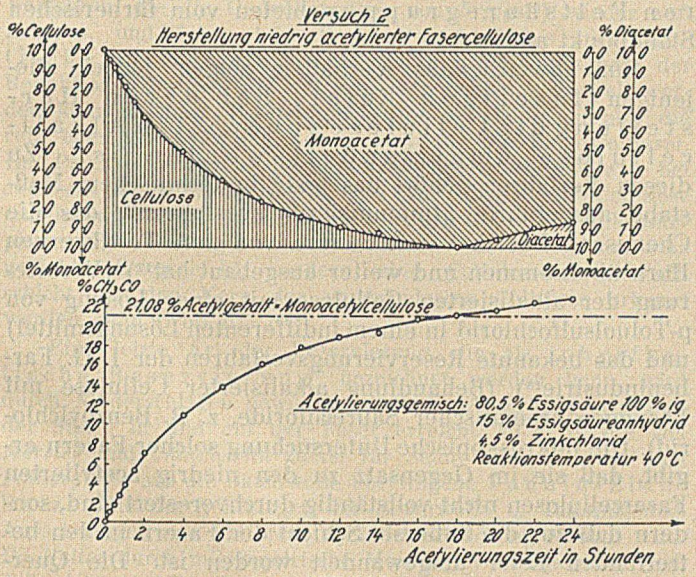


Abb. 2b.

[12]) Vgl. *Meyer* u. *Mark*, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe [1930]. *Mark*, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932. *Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen [1932]. *Haworth*, Die Konstitution der Kohlehydrate, Dresden u. Leipzig 1932. Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 43, 561, 717, 755 [1930]; 45, 769 [1932].

II. Teil.

Die färberischen Eigenschaften der niedrig acetylierten Fasercellulosen und anderer Fasercelluloseester.

Verhalten gegen substantive Farbstoffe. Bei der Herstellung der niedrig acetylierten Fasercellulosen nach der oben beschriebenen Methode nimmt mit fortschreitender Acetylierung die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen zunächst rasch ab (Abb. 3), wird allmählich immer geringer und hört ungefähr bei Erreichung der Monoacetatstufe praktisch auf. Da nicht nur bei diesen Faseracetaten, sondern auch bei anderen vom Verfasesr erstmalig hergestellten Estern, z. B. dem unter Vermeidung jeder Hydrolyse hergestellten Mononitrat, der Punkt des Verschwindens der Anfärbbarkeit durch substantive Farbstoffe mit der Monoesterstufe zusammenfällt, scheint zunächst ein chemischer Zusammenhang unverkennbar. Nun ist aber das Zustandekommen einer Baumwollfärbung mit substantiven Farbstoffen wahrscheinlich rein physikalisch als Adsorption des Farbstoffs von ganz bestimmtem Dispersitätsgrad in oder auf der kolloiden Faser nach den Gesetzen der Elektrolytflockung zu er-

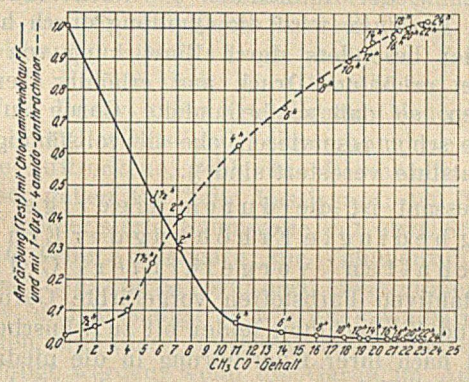


Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem Acetylierungsgrad und dem Reservierungsvermögen gegen substantive Farbstoffe, sowie der Anfärbbarkeit mit Acetatseidenfarbstoffen.

klären[13]). Es muß daher von vornherein bedenklich erscheinen, für das Ausbleiben der substantiven Färbung rein chemische Ursachen heranzuziehen. Tatsächlich kommt man auch bei einer eingehenderen Betrachtung der Vorgänge zu dem selbstverständlichen Schluß, daß Auftreten oder Fehlen der Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen in durchaus analoger Weise zu erklären sind.

Das Reservierungsvermögen des faserigen Monoacetats ist unmittelbar nach der Acetylierung noch sehr unvollkommen und wird erst beim nachfolgenden Trocknen gut. Nun sind in den Cellulosefasern die Micellen durch intermicellare Zwischenräume getrennt. Beim Einlegen in Wasser werden diese Zwischenräume größer, und in diesem „gequollenen" Zustande können die polydispersen Lösungen der substantiven Farbstoffe ins Faserinnere eindringen. Bei der Acetylierung unter Erhaltung der Faserstruktur dringt das Acetylierungsgemisch durch diese Zwischenräume in das Faserinnere ein und bewirkt dadurch eine beträchtliche Quellung der Faser. Die reaktionsfähigsten Hydroxylgruppen — möglicherweise diejenigen, die am Seitenketten-Kohlenstoffatom stehen — werden acetyliert. Dadurch tritt wahrscheinlich eine weitere Quellung ein, so daß die Acetylierung ganz regelmäßig erfolgen kann. Dieser Quellungszustand bleibt auch beim Herausnehmen aus dem Acetylie-

[13]) Vgl. auch *Haller*, Kolloidchem. Beih. 13, 74; Melliands Textilber. 6, 669 [1925].

rungsgemisch und Auswaschen erhalten, und daher haben die nicht getrockneten Fasern trotz der Acetylierung ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe nicht vollständig verloren. Dagegen wird der Quellungszustand beim Trocknen aufgehoben. Trotzdem die Fasern z. B. schon nach der Acetylierung bis zum Monoacetat eine ganz wesentliche Volumenzunahme zeigen, ist der Faserraum nach dem Trocknen vollständiger von Materie erfüllt. Daher vermag die getrocknete Faser auch beim späteren Einbringen ins Färbebad nicht mehr stark genug zu quellen, um den Amikronen der substantiven Farbstoffe ein Eindringen in das Faserinnere zu ermöglichen, und hat somit ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Küpen- und Schwefelfarbstoffe verloren. Sie ist aus ihren aktiven Zustand in einen passiven Zustand („Passivgarn") übergegangen. Auch kochendes Wasser vermag diese Faser nicht mehr zu quellen. Dagegen gelingt es mit stärkeren Quellungsmitteln, z. B. mit Lösungen aliphatischer Carbonsäuren, insbesondere wässerigen Ameisensäure- oder Essigsäurelösungen, leicht, die monoacetylierten Fasercellulosen wieder zu aktivieren, d. h. in einen Zustand überzuführen, in dem sie substantive Farbstoffe wieder aufnehmen[14]). Noch vollständiger als durch Trocknen wird die Quellung durch hohes Erhitzen oder besonders durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur aufgehoben, so daß so behandelte Garne substantive Farbstoffe schon reservieren, ehe sie vollständig bis zur Monoacetatstufe verestert sind[15]).

Interessant ist die durch niedrige Acetylierung bedingte Erhöhung der Echtheitseigenschaften vorgefärbter Cellulose. Mit substantiven Farbstoffen vorgefärbte Garne, deren Wasch- und Kochechtheit leider oft zu wünschen übrigläßt, sind nach ihrer Überführung in die niedrig acetylierten Fasercellulosen nicht nur wasch-, sondern sogar kochecht, offenbar weil die substantiven Farbstoffe infolge der mehr oder weniger vollständig verschlossenen Micellarinterstitien ihre Beweglichkeit eingebüßt haben. (S. auch Teil III.)

Alle diese Beobachtungen sind nur durch verminderte Quellfähigkeit der niedrig acetylierten Fasercellulosen zu erklären, nicht etwa nur durch geringere Benetzbarkeit, denn in normalen Färbebädern verlieren die niedrig acetylierten Fasercellulosen ihr Reservierungsvermögen selbst bei langem Kochen oder auch bei Zusatz von sehr aktiven Netzmitteln nicht.

Das Aufnahmevermögen für substantive Farbstoffe ist somit durch das Vorhandensein intermicellarer Zwischenräume, das Reservierungsvermögen der niedrig acetylierten Fasercellulosen durch das Fehlen solcher Zwischenräume bedingt.

Verhalten gegenüber Acetatseidenfarbstoffen. Mit Acetatseidenfarbstoffen lassen sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen außerordentlich leicht anfärben, und zwar genügt schon eine relativ niedrige Acetylierung, um eine gute Anfärbbarkeit zu erreichen (vgl. Abb. 3). Wie bei der Acetatseide erfolgt vollständig gleichmäßige Durchfärbung (Abb. 1 a, b, c). Diese Beobachtung ist keineswegs selbstverständlich, weil sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen chemisch und physikalisch von der Acetatseide stark unterscheiden. Die Färbung der Acetatseide ist als ein Lösungsvorgang erkannt worden[16]). Es ist daher auffallend, daß sich die niedrig acetylierten Fasercellulosen in bezug auf die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln noch vollständig wie Cellulose verhalten, als Lösungsmittel für Acetatseidenfarbstoffe dagegen nicht wie Cellulose, sondern wie das höher acetylierte Sekundäracetat der Acetatseide wirken. Da ferner die niedrig acetylierten Fasercellulosen im Gegensatz zu der äußerst strukturarmen Acetatseide noch den komplizierten Bau des Baumwollhaares zeigen, wäre zu erwarten gewesen, daß das Eindringen und die gleichmäßige Verteilung des gelösten Farbstoffes in der ganzen Faser schwieriger erfolgen würde.

Weil die Färbung der niedrig acetylierten Fasercellulosen mit Acetatseidenfarbstoffen auf einer ganz anderen Ursache beruht als die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen, ist sie auch unabhängig vom Quellungszustand. Die gequollene niedrig acetylierte Fasercellulose ist somit bisher die einzige Faser, die sowohl mit substantiven als auch mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt werden kann. Acetatseide läßt sich zwar auch in einen Quellungszustand überführen, in dem sie noch eine geringe Affinität zu substantiven Farbstoffen besitzt; für praktische Zwecke ist aber diese Affinität zu gering.

Verhalten gegen andere Farbstoffe. Während Acetatseide durchweg eine vergrößerte Affinität für basische Farbstoffe aufweist, werden die niedrig acetylierten Fasercellulosen von basischen Farbstoffen noch weniger angefärbt als die ursprünglichen Fasern. Praktische Bedeutung hat jedoch das größere Reservierungsvermögen gegenüber basischen Farbstoffen nicht. Spezifische Säurefarbstoffe werden von den niedrig acetylierten Fasercellulosen ebensowenig aufgenommen wie von Acetatseide. Eine Zwischenstellung nehmen diejenigen schwach sauren Farbstoffe ein, mit denen auch Acetatseide angefärbt werden kann.

Färberisches Verhalten anderer faseriger Celluloseester. Die in analoger Weise wie die Faseracetate hergestellten niedrig acidylierten einfachen oder gemischten Ester mit höheren Fettsäuregruppen bieten vom färberischen Standpunkt aus nichts Neues.

Ein abweichendes Verhalten zeigen jedoch diejenigen faserigen Ester, bei deren Herstellung die Cellulose zunächst in Alkalicellulose umgewandelt worden ist. Zu diesen Verfahren gehört das erste in technischem Maßstabe ausgeführte „Immunisierungsverfahren", das die Chemische Fabrik vorm. Sandoz von den Tertilwerken Horn übernommen und weiter ausgebaut hat[17]) (Veresterung der alkalisierten Cellulose mit einer Lösung von p-Toluolsulfochlorid in einem indifferenten Lösungsmittel) und das bekannte Reservierungsverfahren der I. G. Farbenindustrie[18]) (Behandlung alkalisierter Cellulose mit Lösungen aromatischer Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid). Die mikroskopische Untersuchung solcher Fasern ergibt, daß sie im Gegensatz zu den niedrig acetylierten Fasercellulosen nicht vollständig durchverestert sind, sondern daß nur die äußerste Schicht der Fasern in den betreffenden Ester umgewandelt worden ist. Die Querschnitte der mit Acetatseidenfarbstoffen gefärbten Fasern

[14]) Brit. Pat. 323 011.

[15]) D. R. P. 539 400; Brit. Pat. 318 366.

[16]) *Karlaschoff*. Helv. chim. Acta 8, 928 [1925]; 9, 152 [1926]; Melliands Textilber. 7, 28 [1926]. *K. H. Meyer*, *Schuster* u. *Bülow*, Melliands Textilber. 6, 738 [1925]. *K. H. Meyer*, Naturwiss. 15, 129 [1927].

[17]) D. R. P. 396 926, 545 323 und viele andere.

[18]) D. R. P. 346 883.

zeigen deutlich einen gefärbten Kreisring, der die unveresterte Faser umgibt (vgl. Abb. 4 und 5); die Breite dieses Ringes hängt von der Art der Alkalisierung ab, stets aber macht der veresterte Anteil nur einen geringen Teil der gesamten Querschnittsfläche aus.

Besonders interessant ist das Verhalten der so hergestellten faserigen Ester gegen Celluloselösungsmittel. Kupferamminlösung greift z. B. die Fasern zunächst nur an den Schnittstellen an. Die Cellulose quillt unter dem Estermantel hervor und sprengt schließlich die Esterschicht, so daß sich die letztere in Form einer breiten Spirale ablöst. Diese Tatsache muß in der Morphologie der Zelle begründet sein. Bei längerer Einwirkung wird der Cellulosekern schließlich vollständig aufgelöst, und die Mantelschicht bleibt als breites Spiralband übrig. Manchmal beginnt die Quellung auch an einzelnen offenbar schadhaften Stellen des Estermantels und schreitet dann ebenfalls unter Sprengung der schützenden Außenschicht fort, bis sie an einer besonders widerstandsfähigen Cuticulaschlinge aufgehalten wird. — In Celluloseester-Lösungsmitteln, z. B. Pyridin, ist dagegen die Esterschicht löslich, und die unveränderte Cellulose bleibt als etwas dünnere Faser übrig.

Wegen der Inhomogenität dieser acidylierten Fasercellulosen sind Spekulationen über die Anzahl veresterer Hydroxylgruppen, die für die vollständige Reservierung substantiver Farbstoffe ausreichen, müßig. Die Erklärung für das Reservierungsvermögen dieser Fasern ist denkbar einfach. Bekanntlich verläuft die Alkalisierung der Cellulose unter starker Quellung, die bei der nachfolgenden Veresterung das Eindringen des Acidylierungsmittels erschwert. Wahrscheinlich tritt dann bei der Acidylierung eine weitere Quellung unter vollständigem Verschluß der Micellarinterstitien ein, so daß die dünne, hohlzylinderförmige Esterschicht die Amikronen der substantiven Farbstoffe nicht mehr eindringen läßt. Die Fasern sind daher schon im nassen Zustande gegen substantive Farbstoffe unempfänglich, „immun" oder „reserviert". Mit Acetatseidenfarbstoffen kann die in der Esterschicht meist ziemlich hoch acidylierte Cellulose leicht angefärbt werden.

Interessant ist, daß gewisse Ester anorganischer Säuren, z. B. die Phosphorsäureester[19]), substantive Farbstoffe wohl reservieren, aber auch von Acetatseidenfarbstoffen nicht angefärbt werden. Theoretisch interessant sind auch diejenigen Verfahren, die die Gedankengänge von *Briggs*[20]) wieder aufnehmen, und faserige Ester und Äther aromatischer Nitroverbindungen herstellen, die nach der Reduktion diazotiert und mit Azokomponenten gekuppelt werden können; diese Fasercelluloseester verwirklichen also die rein chemische Färbungstheorie auch für die Baumwollfaser. Im Prinzip verlaufen diese Veresterungen ebenso wie bei anderen Acidylierungsmitteln, die auf alkalisierte Cellulose einwirken. Solche Präparate sind natürlich bei der mikroskopischen Beobachtung besonders kontrastreich, da nicht nur eine gefärbte Esterschicht, sondern eine Celluloseesterfarbstoffschicht um den Kern der unveränderten Cellulose erkannt werden kann (Abb. 6).

Eine letzte Art der Reservierung, die als „physikalische Reservierung" bezeichnet werden kann, wird durch Niederschlagen gewisser gegen die Anfärbung schützender Stoffe in und auf der Faser erreicht, so z. B. die von *Mercier* und *Chaumartin* zuerst für Seide verwandte und von *Fothergill*[21]) auf die Baumwolle übertragene Tannin-Zinn-Beize, die durch Einlegen der Baumwolle in Tanninlösung, Ausschwingen und Fixieren in Zinnchlorürlösung erzeugt wird. Da *Haller* durch mikrometrische Messungen nachgewiesen hat, daß sich das Tannin tatsächlich in den Micellarinterstitien ablagert, ist der Verschluß der Micellarinterstitien als Ursache für das Reservierungsvermögen in diesem Falle besonders evident. Wie Zinn-Tannin-Beize verhalten sich auch viele synthetisch hergestellte Körper, die substantive Eigenschaften haben können, wie z. B. die Schwefelungsprodukte der Phenole, wenn auch mit diesen keine vollständige Reservierung gegen substantive Farbstoffe erzielt werden kann. Diese einfachsten Reservierungsmethoden stehen in bestem Einklang mit den oben entwickelten Anschauungen über die Ursachen des Reservierungsvermögens.

Zur Erklärung der Aufnahmefähigkeit der „Amingarne"[22]) für saure Farbstoffe möchte man chemische Bindung von Farbsäure an die basischen Gruppen heranziehen, wenn es nicht Cellulosefasern gäbe, die nie mit stickstoffhaltigen Verbindungen in Berührung gekommen sind und doch eine deutlich erhöhte Affinität für saure Farbstoffe aufweisen.

III. Teil.

Verwendung der niedrig acetylierten Fasercellulosen.

Wegen ihrer von der Ausgangscellulose stark abweichenden färberischen Eigenschaften können die niedrig acetylierten Fasercellulosen zur Erzeugung der verschiedensten Färbe- und Druckeffekte dienen. Da sowohl gebleichte als auch mercerisierte Garne unter fast vollständiger Erhaltung von Struktur, Festigkeit, Glanz und Griff acetyliert werden können, gibt es glanzlose und glänzende niedrig acetylierte Fasercellulosen, die unter den Bezeichnungen „Passivgarne" und „Kristallgarne" im Handel sind. Die Überführung von Baumwollgarn in Passiv- oder Kristallgarn (Monoacetylcellulose) hat eine Gewichts- und Volumenzunahme zur Folge. 100 Teile lufttrockene, gebleichte Baumwolle mit etwa 5% Wasser geben 120 Teile Passivgarn; 100 Teile lufttrockene mercerisierte Baumwolle mit etwa 8% Wasser geben 116 Teile Kristallgarn; die Volumenzunahme bei der Monoacetylierung ist sogar noch etwas größer als 20%. Da Passiv- und Kristallgarne wie Baumwollgarne gehandelt werden, muß diese Gewichts- und Volumenzunahme berücksichtigt werden, wenn die Garne im Auftrag behandelt werden. Sie bedeutet einen nicht zu unterschätzenden wirtschaftlichen Vorteil des Verfahrens und verbilligt die Verwendung von Passiv- und Kristallgarnen wesentlich.

Die niedrig acetylierten Fasercellulosen sind wie alle Celluloseacetate gegen Säuren verhältnismäßig beständig, gegen Alkalien dagegen sehr empfindlich. Gewebe, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, dürfen daher nicht gebäucht, nicht alkalisch gebleicht und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln auch nicht alkalisch gefärbt werden. Dagegen widerstehen die niedrig acetylierten Fasercellulosen dem Einfluß kalter, konz. Natronlauge während sehr kurzer Zeit, so daß die Mercerisation von Geweben, die solche Effektfäden enthalten, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, insbesondere bei raschem Arbeiten (Einwirkungsdauer der Natronlauge 30, höchstens 60 s, sofortiges Ausspülen und anschließendes Absäuern) ohne Schaden für das Reservierungsvermögen und die Anfärbbarkeit durchgeführt werden kann. Gegen physikalische Einflüsse sind die niedrig acetylierten Fasercellulosen außerordentlich beständig. Sie vertragen hohe Temperaturen, wie sie beim Bügeln, Kalandrieren oder Formen vorkommen, ohne Schaden und sind gut lagerecht. Fast 7 Jahre ohne besondere Vorsichtsmaßregeln gelagerte Garne besitzen noch ihre ursprüngliche Festigkeit. Auch in feuchter Atmosphäre wurden nie irgendwelche Veränderungen festgestellt, was vielleicht mit ihrer sehr geringen Hygroskopizität zusammenhängt.

[19]) *Burgess, Leward & Co. Ltd.*, Brit. Pat. 192 173. *Heberlein*, Brit. Pat. 255 453, 261 792 bis 261 794.

[20]) *Briggs*, Ztschr. angew. Chem. **26**, 255 [1913].

[21]) *Fothergill*, Journ. Soc. Dyers Colourists **23**, 250 [1907]. *Courtaulds*, Brit. Pat. 283 672.

[22]) *Karrer*, D. R. P. 438 324 und andere. *Karrer* u. *Wehrli*, Helv. chim. Acta **9**, 591 [1926]. Ztschr. angew. Chem. **39**, 1509 [1926].

Effekte aus Passiv- oder Kristallgarnen in Baumwoll-, Viscose- oder Kupferseidengeweben bleiben beim Färben des Grundes mit geeigneten direkten Baumwollfarbstoffen in beliebigen Farbtönen ungefärbt. Dagegen können die Effekte aus Passiv- oder Kristallgarn mit den spezifischen Acetatseidenfarbstoffen angefärbt werden und heben sich dann gefärbt vom mehr oder weniger weißen Baumwoll- oder Kunstseidengrund ab. Durch Färben baumwollener oder kunstseidener Gewebe, die Passiv- oder Kristallgarneffekte enthalten, mit direkten Baumwollfarbstoffen und mit Acetatseidenfarbstoffen in einem Bad oder in zwei Bädern lassen sich beliebige Zweifarbeneffekte erzielen. Trotz ihrer Alkaliempfindlichkeit können Effekte aus Passivgarnen und besonders solche aus Kristallgarnen unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, insbesondere einer möglichst niedrigen Temperatur, beim Überfärben des Grundes auch mit einer Reihe von Schwefel- oder Küpenfarbstoffen reserviert werden.

Einzigartige, auf keinem anderen Wege herstellbare Effekte können im Zeugdruck auf Geweben, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, erzielt werden.

Passiv- oder Kristallgarneffekte bleiben beim Drucken mit geeigneten substantiven Farbstoffen ungefärbt (Weißreserve). Beim Drucken mit Acetatseidenfarbstoffen können bunte Effekte auf dem Passiv- oder Kristallgarn erhalten werden, während der Baumwollgrund, der von den Acetatseidenfarbstoffen kaum merklich angefärbt wird, nach vorsichtiger Reinigung durch schwaches Seifen, Behandeln mit Hydrosulfit- oder Hypochloritlösungen usw. nachträglich mit geeigneten substantiven Farbstoffen eingefärbt werden kann. Wieder andere Effekte können durch gleichzeitigen Druck mit direkten und Acetatseidenfarbstoffen erzielt werden; wenn z. B. Mischungen von Kontrastfarben aus direkten und Acetatseidenfarbstoffen aufgedruckt werden, ändert das Muster jedesmal beim Übergang vom Baumwollgrund zu den Passiv- oder Kristallgarneffekten seinen Farbton. Beim Druck mit basischen Farbstoffen können beide Fasern gefärbt werden, woraus sich wieder neue Musterungen ergeben; wenn z. B. der Grund mit einem direkten Küpen- oder Schwefelfarbstoff vorgefärbt und das gefärbte Stück dann mit basischen Farbstoffen bedruckt wird, so wird auf den Passiv- oder Kristallgarneffekten der reine Farbton der basischen Farbstoffe erhalten, während auf dem Baumwollgrund ein Mischton der basischen Farbstoffe mit dem Grundton der Baumwollfarbstoffe zustande kommt. Gewebe mit Passiv- oder Kristallgarneffekten können ferner nach dem Einfärben des Grundes mit ätzbaren Farbstoffen weiß- oder buntgeätzt werden; in diesem Falle zeigen also die Buntätzdrucke auf dem Passiv- oder Kristallgarn den gleichen Farbton wie auf dem Baumwollgrund. — Wenn eine schwach verdickte Lösung von Natronlauge oder Kalilauge auf Passiv- oder Kristallgarn enthaltendes Gewebe aufgedruckt und anschließend gedämpft wird, heben sich beim Überfärben die bedruckten Stellen auf dem Baumwollgrund als tiefer gefärbte Partien ab, während das Passiv- oder Kristallgarn an den bedruckten Stellen sein Reservierungsvermögen einbüßt und infolgedessen ebenfalls angefärbt wird.

Kräuselungen werden erzielt, wenn dünne Grundgewebe, die Passiv- oder Kristallgarne enthalten, kurze Zeit der Einwirkung kalter konzentrierter Natronlauge ausgesetzt werden, weil das Passiv- oder Kristallgarn unter dem Einfluß der Natronlauge nicht schrumpft. Bei Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln (s. oben) bleiben hierbei die wertvollen färberischen Eigenschaften der Passiv- oder Kristallgarne erhalten. Auch im Druck lassen sich gute Kräuselungen erzielen, wenn verdickte Natronlauge aufgedruckt wird, wobei je nach den Bedingungen der Laugeneinwirkung das Reservierungsvermögen erhalten oder teilweise oder vollständig aufgehoben werden kann.

Bunte Passiv- oder Kristallgarne, hergestellt durch Passivierung mit Direkt- oder Küpenfarbstoffen vorgefärbter Garne, können für farbige, überfärbeechte Effekte Verwendung finden. In Baumwollgeweben, die beliebig viele verschiedenfarbige Passiv- oder Kristallgarne enthalten, kann der Baumwollgrund mit direkten Farbstoffen in jedem beliebigen Farbton gefärbt werden, ohne daß die Farben der bunten Effektgarne hierbei verändert werden. Die bunten Passiv- oder Kristallgarne ermöglichen auch die Herstellung von Vielfarbeneffekten auf beliebig gefärbtem Grund und damit die Herstellung von Artikeln, die bisher überhaupt nur vermittels der Buntweberei zugänglich waren. Mit Acetatseidenfarbstoffen gefärbte Passiv- oder Kristallgarne eignen sich ebenso wie Acetatseide nur unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, z. B. Färben bei niedriger Temperatur, zur Herstellung von Artikeln, die verschiedenfarbige Effekte enthalten, weil beim Überfärben des Grundes bei der gewöhnlichen Färbeart auf den Effektfäden unerwünschte Mischtöne entstehen können. Für Artikel, die normal gefärbt werden sollen, kommen daher nur bunte, d. h. vor der Behandlung gefärbte Passiv- oder Kristallgarne in Betracht.

Die Verwendung von Kristallgarn an Stelle von Acetatseide bringt verschiedene Vorteile. Da die Kristallgarne die färberisch wertvollen Eigenschaften der Acetatseide mit dem Baumwollcharakter der Faser vereinigen, können sie auf den für Baumwolle gebräuchlichen Maschinen verarbeitet werden, während die Verarbeitung von Acetatseide, wie von allen Kunstseiden, besondere Kreuz- und Schußspul-, Haspel- und Zettelmaschinen erfordert. Da die Kristallgarne nicht den starken Glanz der normalen Acetatseide besitzen, können sie in einigen Fällen auch an Stelle von mattierter Acetatseide benutzt werden. Effekte aus Kristallgarnen zeigen oft ein reineres Weiß als solche aus Acetatseide, weil das Kristallgarn undurchsichtig ist, während der gefärbte Grund durch den glasigen Faden der Acetatseide durchschimmert. Die Kristallgarne besitzen ferner schon im trockenen Zustande eine größere Reißfestigkeit als Acetatseide; in feuchtem oder nassem Zustande sind sie wie die Baumwollgarne eher noch stärker, während Acetatseide bekanntlich eine bedeutend geringere Naßfestigkeit zeigt. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil gegenüber der Acetatseide ist die Kochbeständigkeit, die Widerstandsfähgkeit gegen hohe Temperaturen und die Bügelechtheit im nassen und trockenen Zustande; Gewebe, die Kristallgarne enthalten, können heiß kalandert und mit einiger Vorsicht auch gesengt werden, was mit acetatseidenhaltigen Geweben nicht möglich ist.

Passiv- und Kristallgarne zeigen ferner stets ein bedeutend größeres Volumen — oft das Doppelte — der betreffenden Acetatseide, was bei der Beurteilung des Preisunterschiedes in Betracht zu ziehen ist. Der Vorteil des größeren Volumens zeigt sich weniger in der Deckkraft einzelner Effektfäden als vor allem da, wo es auf die Füllkraft der Fäden ankommt, wie z. B. in der Wirkerei — In manchen Fällen kann die Verwendung der Kristallgarne an Stelle der Acetatseide auch wegen der Zollverhältnisse vorteilhaft sein, weil Effekte, die bisher nur vermittels der Acetatseide hergestellt werden konnten, nun auch in reinen Baumwollgeweben möglich sind.

Die allgemeinen Vorteile bei der Verwendung von Passiv- oder Kristallgarnen, welche die durch die Kosten für die Passivierung eines Teils des Ausgangsmaterials bedingte Verteuerung gegenüber der Buntweberei einigermaßen wieder ausgleichen, liegen zunächst in der Möglichkeit einer fast unbe-

grenzten Anzahl der Farbenzusammenstellungen. Da jede gewünschte Farbenzusammenstellung innerhalb kürzester Frist durch bloßes Einfärben der fertig gewobenen Ware herstellbar ist, kann das Lager angefärbter Ware auf ein Minimum beschränkt werden. Wesentliche Vorteile bei der Herstellung bunter Gewebe vermittels Passiv- oder Kristallgarnen bringt die Stückfärberei mit sich, die nicht nur eine Verbilligung bedeutet, sondern auch gleichmäßigere Färbungen des Grundes gestattet, da die Strangfärbungen auf dem Ketten- oder Schußmaterial oft ungleichmäßig ausfallen. Die Verwendung der Passiv- oder Kristallgarne gestattet ferner die Herstellung wasch-, koch-, chlor- und lichtechter Buntartikel ohne Verwendung von Küpenfarbstoffen.

So sind z. B. Artikel, die Passiv- oder Kristallgarne als weiße Effektfäden enthalten, besser waschecht als Artikel, die durch Verweben von stranggefärbten Garnen hergestellt worden sind. Wenn auch beim Waschen oder Kochen der mit direkten Farbstoffen gefärbte Grund heller wird, so bleiben doch die Effekte aus Passiv- oder Kristallgarn rein weiß. Ebenso sind Artikel, in denen das Passiv- oder Kristallgarn mit Acetatseidenfarbstoffen angefärbt ist, wasch- und kochecht, weil diese Farbstoffe beim Waschen oder Kochen die Baumwolle nicht anfärben. Besonders gute Wasch-, Koch- und Chlorechtheit zeigen aber die Vielfarbenartikel mit bunten Effekten aus farbigen, vor der Passivierung mit direkten oder Küpenfarbstoffen gefärbten Passiv- oder Kristallgarnen, indem die Echtheitseigenschaften der Färbungen durch den chemischen Prozeß der Passivierung erhöht werden (vgl. Teil II).

Nach dem Passivieren sind auch die Färbungen mit an sich chlorunechten Direktfarbstoffen verhältnismäßig chlorecht. Buntgewebe, bei denen wie gewöhnlich sowohl der Grund als auch die Effekte gefärbt sind, sind nicht waschecht, wenn die Gewebe nicht mit Küpenfarbstoffen, sondern mit direkten Farbstoffen eingefärbt sind; beim heißen Waschen fließen alle Töne ineinander. Wird aber das Gewebe aus mit substantiven Farbstoffen gefärbten und niedrig acetylierten Fasercellulosen hergestellt und der Grund ebenfalls mit substantiven Farbstoffen im Stück eingefärbt, so besitzt der Artikel eine viel bessere Waschechtheit. Die Verwendung der Passiv- und Kristallgarne ermöglicht somit die Herstellung vieler Artikel mit relativ guten Echtheitseigenschaften ohne wesentliche Mehrkosten und gestattet in vielen Fällen die Anwendung von Direktfarbstoffen, in denen bisher nur mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden konnte. [A. 98.]

Beiträge zur Kenntnis des β-Phenylhydroxylamins.

Von Privatdozent Dr. Eugen Müller und Erich Lindemann.
(Aus dem org.-chem. Institut der Technischen Hochschule, Danzig.)

(Eingeg. 11. August 1933.)

Das Phenylhydroxylamin, das unabhängig voneinander von *A. Wohl*[1]) und *E. Bamberger*[2]) entdeckt worden ist, ist seitdem vielfach zum Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Über seine mannigfachen Reaktionen herrscht allerdings in mancher Hinsicht noch keine vollständige Klarheit.

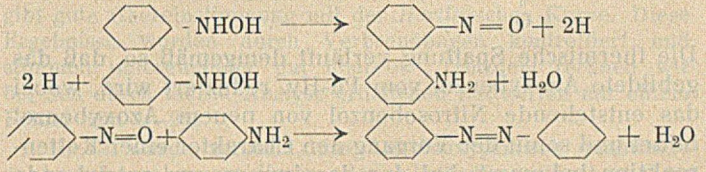
In einer seiner Abhandlungen[3]) vertritt *Bamberger* den Standpunkt, daß die Umwandlung des Phenylhydroxylamins (im folgenden stets Ph-Hy.) mit Säuren intermediär über ein einwertiges Stickstoffradikal, das Phenylimid C_6H_5-N < statthaben soll, dasselbe Radikal, dem *Goldschmidt*[4]) bei der Oxydation des Anilins zu Farbstoffen einen hervorragenden Anteil zuspricht.

Einen Zusammenhang mit dieser Frage schien der Verlauf des thermischen Zerfalls des Ph-Hy. zu bieten[5]), der, wie wir fanden, unter überwiegender Bildung von Azobenzol und Wasser vonstatten geht. Hier könnte bei einer intramolekularen Wasserabspaltung das Phenylimid intermediär auftreten. Bereits unsere ersten Versuche ergaben bei mehrstündigem Erhitzen des Ph-Hy. in indifferenten Lösungsmitteln (Xylol oder Cumol) unter Stickstoff einen Azogehalt von annähernd 50%. Nebenher entstand eine beträchtliche Menge Azoxybenzol und Anilin. Die reaktionskinetische Untersuchung des Zerfalls mit Hilfe einer von uns zu anderen Zwecken ausgearbeiteten Jodtitration des Ph-Hy.[6]) war hier infolge der Anwesenheit anderer jodverbrauchender Reaktionsprodukte nicht möglich. Wir versuchten daher, durch Abänderung der Versuchsbedingungen zunächst einen quantitativen Zerfall in Azobenzol und Wasser zu erreichen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab aber stets einen beträchtlichen, schwankenden Gehalt an Azoxybenzol und Anilin neben ganz geringen Mengen von Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

Die Versuche, die anfangs in alten Glaskolben ausgeführt wurden, waren in neuen Glaskolben nicht reproduzierbar. Je nach Vorbehandlung des Glases schwankten die Versuchsergebnisse in weiten Grenzen von wenig Azoxygehalt zu überwiegendem Gehalt an Azoxybenzol und dementsprechend 50—20% Azobenzol im Gemisch der beiden Stoffe. Wir fanden nach vielen vergeblichen Versuchen, daß stets dieselben Ergebnisse nur in peinlichst sauberen Quarzgefäßen und auch nur mit frischem, peinlichst gereinigtem Ph-Hy. zu erzielen waren.

Da die thermische Zersetzung des Hydrazobenzols in Anilin und Azobenzol nach dem Schema einer Disproportionierung erfolgt, wie *Wieland*[7]) und *Goldschmidt*[8]) in überzeugender Weise darlegen konnten, lag es nahe, anzunehmen, daß auch beim Zerfall des Ph-Hy. eine Dismutation



die Grundlage des Vorganges bilden könnte.

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1432 [1894].

[2]) Ebenda **27**, 1347, 1548 [1894].

[3]) Ebenda **33**, 3606 [1900].

[4]) Ebenda **53**, 50 [1920]; **46**, 2728 [1913]; **55**, 2450, 3216 [1922]. Siehe auch *Wieland*, ebenda **48**, 1112 [1915], u. *Stieglitz* u. *Curme*, ebenda **46**, 911 [1913]; Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1143 [1913].

[5]) Erste Angaben *Bambergers* hierüber Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1550 [1894]. Weitere Angaben in einigen seiner zahlreichen Arbeiten über das Ph-Hy., vgl. später.

[6]) Vgl. *K. Brand* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) **131**, 97 [1931]. Vgl. Journ. chem. Soc. London **1926**, 2386, Best. von CH_3NHOH mittels J_2 und $NaHCO_3$.

[7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1098 [1915].

[8]) Ebenda **55**, 3216 [1922].

Wir versuchten daher, die erste Phase der Reaktion, also die Bildung von Nitrosobenzol und Wasserstoff, durch Umsetzung mit Triphenylmethyl in Analogie zu den Versuchen *Goldschmidts*[9]) am Hydrazobenzol festzulegen. Der Versuch ergab aber neben Azoxybenzol und Triphenylmethan erhebliche Mengen Azobenzol, Benzhydryltetraphenylmethan und tiefgefärbte Stoffe, so daß, zumal im Hinblick auf das ständige Auftreten von Azoxybenzol und Anilin bei der thermischen Spaltung, auch die Annahme einer reinen Dismutation nach dem obigen Schema den Verlauf der Zersetzung nicht zu erklären vermag.

Einen Weg zum Verständnis der vorliegenden Reaktion wies folgende Beobachtung: Erhitzt man das Ph-Hy. in indifferentem Medium in Gegenwart von Azoxybenzol, so findet unter vergleichbaren Bedingungen ein wesentlich größerer Umsatz des Ph-Hy. in Azobenzol und Wasser statt als ohne Zugabe von Azoxybenzol. Die Ausbeute an Azobenzol hängt von der Menge zugesetzten Azoxybenzols ab. Während bei den Zerfallsversuchen ohne Zusatz von Azoxybenzol ein Azo-azoxygemisch mit etwa 60% Azobenzol[10]) entstand, gab der Zerfallsversuch in Gegenwart größerer Mengen Azoxybenzols schließlich einen Azogehalt von etwa 95%, und zwar ohne daß reduzierende Substanzen oder Anilin in merklicher Menge gebildet werden.

Da die Ausbeute an Azobenzol von der Menge des zugesetzten Azoxybenzols abhängig ist, dürfte wohl ein direkter Umsatz des Ph-Hy. mit Azoxybenzol in Nitrosobenzol, Azobenzol und Wasser in Betracht kommen, d. h. also, das Azoxybenzol wirkt bei höherer Temperatur dem Ph-Hy. gegenüber als Wasserstoffacceptor. In diesem Falle müßte es möglich sein, das Azoxybenzol durch einen anderen Wasserstoffacceptor zu ersetzen. In der Tat läßt sich Ph-Hy. bei gewöhnlicher Temperatur durch sauerstofffreies Palladiumschwarz[11]) glatt dehydrieren, wobei aus zunächst entstandenem Nitrosobenzol und noch vorhandenem Ph-Hy. Azoxybenzol gebildet wird.

Zusammenfassend ergibt sich: Die bestimmende Reaktion ist eine Dehydrierung, die in vorliegendem Falle erst durch eine Reihe von Folgereaktionen, nämlich im wesentlichen über Azoxybenzol zum Azobenzol führt:

$$C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NO + 2H$$

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_5 + H_2O$$

Bei normaler Reaktion wirkt der Wasserstoff nicht azobenzolbildend, sondern wird hauptsächlich zur Bildung von Anilin verbraucht.

$$C_6H_5NHOH + 2H \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Wird aber von vornherein Azoxybenzol hinzugesetzt, so nimmt dies in seiner höheren Konzentration den Wasserstoff auf, so daß dann das Anilin verschwindet und dafür mehr Azobenzol gebildet wird.

$$C_6H_5-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

Die thermische Spaltung verläuft demgemäß so, daß das gebildete Azoxybenzol vom Ph-Hy. reduziert wird, wobei das entstehende Nitrosobenzol von neuem Azoxybenzol bildet und somit der Vorgang den Charakter einer Kettenreaktion bekommt, bei der das immer neu entstehende Nitrosobenzol der Träger der Kette ist.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5NO + C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$C_6H_5NO + C_6H_5\cdot NHOH \rightarrow C_6H_5\cdot N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}\cdot C_6H_5 + H_2O$$ [12])

Unsere weiteren Versuche gingen nun dahin, das Nitrosobenzol in Substanz zu fassen. Geeignete Objekte für diese Untersuchungen wären der Äthyl- oder Methyläther des Ph-Hy. gewesen, deren thermische Spaltung Nitrosobenzol und Äthan bzw. Methan hätte liefern müssen. Da die von *Bamberger*[13]), *Wieland*[14]), *White* und *Knight*[15]) eingeschlagenen Wege zur Synthese dieser Verbindung erfolglos waren, versuchten wir, durch Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Ph-Hy. eine alkaliorganische Verbindung zu gewinnen und durch weitere Reaktion mit Halogenalkylen den gesuchten Äther zu erhalten. Mit Triphenylmethylnatrium entsteht jedoch nur eine Mononatriumverbindung, deren relative Beständigkeit gegen Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure und Alkylhalogenide zeigte, daß eine N-ONa-Verbindung vorlag. Läßt man aber auf Nitrosobenzol Phenylbiphenylketondinatrium einwirken, so bildet sich eine Dinatriumverbindung, deren große Empfindlichkeit gegen die obenerwähnten Agenzien das Vorliegen einer wahren metallorganischen Verbindung beweist. Versuche, diese Dinatriumverbindung mit Halogenalkylen umzusetzen, gelangen noch nicht.

Ein anderer Weg, zu dem gesuchten Äther zu gelangen, schien die Umsetzung von Ph-Hy. mit Äthylchlorid nach *Friedel-Crafts*. Es entstand aber das para-Phenetidin neben beträchtlichen Mengen Azobenzol. Eine Umlagerung des Ph-Hy. zu p-Aminophenol und nachträgliche Alkylierung kommt nach eigenen Versuchen hier nicht in Betracht, so daß auf diesem Wege die gesuchte Verbindung entstanden sein muß, die sich allerdings unter der Einwirkung von HCl oder Aluminiumchlorid zum Phenetidin umlagert[16]).

Wir zogen nun einige andere Derivate des Ph-Hy. zu unseren Spaltungsversuchen heran, von denen hier das mono-Benzoyl-Ph-Hy., sein Methyläther und die Dibenzoylverbindung des Ph-Hy. erwähnt seien. Wegen der Reaktionsfähigkeit der durch die Spaltung entstandenen Verbindungen gelang es in ersterem Falle nicht, das Nitrosobenzol zu isolieren oder den gebildeten Benzaldehyd abzufangen.

---

[9]) l. c.

[10]) Vgl. hierzu die Tabelle im Versuchsteil S. 684.

[11]) Vgl. die Versuche *Wielands* am Hydrazobenzol, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 492 [1912].

[12]) Die an sich mögliche Reaktion $RNO + RNH_2 \rightarrow R-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-R + H_2O$ dürfte, wenn überhaupt, wegen der ungleich größeren Reaktionsgeschwindigkeit von $RN=O + RNHOH \rightarrow R-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-R + H_2O$ nur in ganz untergeordnetem Maße stattfinden. Dasselbe gilt für die Reaktion $R-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-R + 2H \rightarrow R-N=N-R + H_2O$ an Stelle von $RNHOH + 2H \rightarrow RNH_2 + H_2O$. Vgl. auch oben und folgendes.

[13]) Ber. Dtschr. chem. Ges. 33, 955 [1900]; 35, 703 [1902]; 52, 1093, 1109, 1111 [1919].

[14]) Ebenda 48, 1117 [1915].

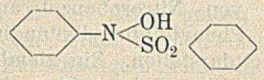
[15]) Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1780 [1923].

[16]) Diese Erklärung hat aber zur Voraussetzung, daß die Bildung des p-Phenetidins in unserem Falle nicht analog dem von *Bamberger* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1500 [1898]; 33, 3602 [1900]) für die Einwirkung alkoholischer H_2SO_4 auf Ph.-Hy. gegebenen Schema — Auftreten von Phenylimid — verläuft, was jedoch nach obigen Untersuchungen und insbesondere nach den Arbeiten *Goldschmidts* (ebenda 53, 29, 36 [1920]) nicht anzunehmen ist.

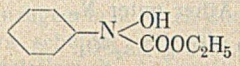
Der Methyläther der mono-Benzoylverbindung spaltet sich überwiegend in Benzanilid und Formaldehyd, also analog dem thermischen Zerfall des Dimethylanilinoxyds.

Die Dibenzoylverbindung bleibt unter den Versuchsbedingungen völlig unverändert.

In der Literatur sind nun schon einige Fälle erwähnt, bei denen an geeignet substituierten Derivaten des Ph-Hy. eine Spaltung in Nitrosobenzol und Anilin bzw. H und Rest statthaben kann. So zerfällt z. B. Mesitylhydroxylamin in das Nitrosobenzol und das Anilin des entsprechenden Kohlenwasserstoffs, das



in Nitrosobenzol und den entsprechenden Rest, das Oxyphenylurethan

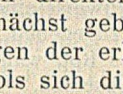


zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von geringen Mengen Nitrosobenzol.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, daß bei geeigneten Derivaten des Ph-Hy. vom Typ

nur in besonderen Fällen ein direkter Nachweis des durch thermischen Zerfall zunächst gebildeten Nitrosobenzols[17]) möglich ist, da wegen der erheblichen Reaktionsfähigkeit des Nitrosobenzols sich dieses dem Nachweis entzieht[18]).

Bei den Derivaten



$R—N<^{R'}_{OR''}$; $R = C_6H_5$, $R' = COC_6H_5$; $R'' = CH_3$

tritt die Abspaltung von Formaldehyd in den Vordergrund, und schließlich bleiben die durch $R'' = COC_6H_5$ substituierten Verbindungen unter obigen Bedingungen unverändert.

Wenn es auch in keinem Falle gelungen ist, das RNO selbst zu fassen, weil es sich durch seine hohe Reaktionsfähigkeit dem direkten Nachweis entzieht, so ist doch der Verlauf in allen diesen Fällen nicht anders formulierbar als über Nitrosobenzol als Zwischenprodukt und unterstützt so die beim Ph-Hy. für den Verlauf seiner thermischen Spaltung dargelegte Auffassung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Maßanalytische Bestimmung des Ph-Hy.[19]).

Zur Herstellung der wäßrigen $^n/_{20}$ Stammlösung benutzten wir ein zylindrisches Vorratsgefäß, das durch einen Heber mit einer graduierten Bürette verbunden war und mit Hilfe mehrerer, passend angebrachter Hähne mit reinstem Stickstoff gefüllt und unter Stickstoff abgelassen werden konnte.

Beim Titrieren wurde die Ph-Hy.-Lösung in überschüssige, mit $NaHCO_3$ versetzte Jodlösung gegeben und nach $^1/_4$stündigem Stehen der Jodüberschuß mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

Einwaage: 0,5000 g.
Gef. 0,4987; 0,4987; 0,5014; 0,5041.
Fehler: Im Mittel etwa 0,5%.

In derselben Weise läßt sich Ph-Hy. in Xylol- oder Cumollösung titrieren[20]).

Thermischer Zerfall des Ph-Hy.

Abgewogene Mengen Ph-Hy. wurden in indifferenten Lösungsmitteln unter reinstem N_2 erhitzt, in der Reaktionsflüssigkeit Azobenzol, Azoxybenzol und Anilin bestimmt und durch Variation der Lösungsmittel, der Kochdauer und des Aufarbeitungsganges die günstigsten Bedingungen für einen vollständigen Zerfall des Ph-Hy. und für die Reproduzierbarkeit der Versuche festgestellt.

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung (erhalten aus 10,0 g Ph.-Hy. in 150 cm³ sied. Xylol) wurde viermal mit HCl (1 : 5) ausgeschüttelt (Lösung A), dreimal mit 10% NaOH behandelt (Lösung B) und schließlich dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das zurückbleibende rote Öl 5 Stunden bei 100° in der Trockenpistole belassen, um die letzten Reste des Lösungsmittels zu entfernen, und noch 24 Std. im Vakuumexsikkator über Paraffin aufbewahrt. In der Trockenpistole destillieren zwar geringe Mengen des Azo-Azoxygemisches in die kälteren Teile der Apparatur, jedoch zeigte es sich, daß sich die Zusammensetzung des Gemisches nur ganz wenig ändert[21]). Die Azo-Azoxygemische wurden mittels therm. Analyse[22]) auf ihren Azogehalt untersucht, nachdem es nicht gelungen war, eine einwandfreie, quantitative Bestimmung auf chemischem Wege auszuarbeiten[23]).

Das saure Waschwasser (A) wurde mit Alkali übersättigt, Spuren einer festen Base abfiltriert und sechsmal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Anilin in verd. HCl aufgenommen und mit einer Kaliumbromidbromatlösung titriert, nachdem seine Reinheit durch Überführen in das Benzoylderivat (Fp. 162°) und Ausbleiben einer Depression beim Mischschmelzpunkt mit Benzanilid erwiesen war. Das alkalische Waschwasser (B) wurde angesäuert und durch Ausäthern 0,06 g einer phenolartig riechenden Substanz gewonnen, die nicht untersucht wurde.

Versuchsgefäß, Lösungsmittel und Kochdauer. Es zeigte sich zunächst, daß Versuche in Glaskolben sehr verschiedene Ergebnisse gaben. Bei Verwendung von neuen Glaskolben betrug der Azogehalt des anfallenden Azo-Azoxygemisches etwa 20—25%, während Versuche in alten Glasgefäßen viel höhere Azogehalte (bis zu 60%) brachten. Da bei dem thermischen Zerfall des Ph-Hy. Wasser entsteht, so ist anzunehmen, daß dieses bei der höheren Temperatur (siedendes Xylol) auf die Wandungen des Glaskolbens einwirkt und so geringe Mengen Alkali in die Versuchslösung kommen, die den Reaktionsverlauf beeinflussen[24]). Die Versuche wurden deshalb in einem Quarzkolben mit angeschliffenem Quarzkühler ausgeführt, und nur so konnten bei peinlichster Fernhaltung

---

[17]) *Bamberger*, Zerfall des Mesitylhydroxylamins in ArN=O und Mesidin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3623 [1900].

[18]) Siehe auch l. c.

[19]) Mit Rücksicht auf die den gleichen Gegenstand betr. Arbeit von *K. Brand* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 131, 97 [1931], dürften knappste Angaben genügen.

[20]) Auch Benzhydroxamsäure läßt sich jodometrisch bestimmen. Man muß auch hier die in überschüssigem Natriumbicarbonat gelöste Säure zu überschüssiger Jodlösung geben, wobei unter momentaner Entfärbung auf 1 Mol Säure 2 Mol Jod verbraucht werden. Aus der Reaktionslösung läßt sich Dibenzhydroxamsäure isolieren und HNO_2 nachweisen.

[21]) Ein Gemisch von 45% Azogehalt zeigte nach fünfstündigem Verbleiben in der Trockenpistole bei 100° einen Azogehalt von 46%.

[22]) *H. Hartley* u. *John Mc. Arthur Stuart*, Journ. chem. Soc. London 105, 309 [1914]. Eine selbst aufgestellte Eichkurve ergibt gute Übereinstimmung mit der *Hartley*schen Kurve. Diese Ergebnisse wurden durch Verbrennungen kontrolliert und stimmen untereinander gut überein. Trotzdem rechnen wir bei den durch therm. Analyse erhaltenen Azowerten mit einem Fehler von 1—2%.

[23]) Es wurde versucht, das Azo-Azoxygemisch quantitativ zu Azoxybenzol zu oxydieren oder vollständig zu Azobenzol zu reduzieren. Die mit den verschiedensten Oxydations- und Reduktionsmitteln ausgeführten Versuche ließen sich in keinem Falle quantitativ gestalten.

[24]) Ph-Hy. geht bekanntlich mit NaOH in Gegenwart von O_2 (hier RN—O) in Azoxybenzol über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 113, 274 [1910].)

von Spuren Alkali übereinstimmende Werte erhalten werden[25]). Auch auf die Reinhaltung des Ph-Hy. mußte größte Sorgfalt gelegt werden. Sämtliche dabei verwandten Gefäße mußten peinlichst sauber und die benutzten Lösungs- und Waschmittel über Na getrocknet und sorgfältig destilliert sein. Die geringste Verunreinigung des Ph-Hy. wirkte sich bei den Ergebnissen der Zerfallsversuche durch Erniedrigung des Azogehaltes sehr stark aus[26]).

In siedendem Xylol war der Zerfall des Ph-Hy. nach vier Stunden noch nicht vollständig, denn beim Alkalischmachen der sauren Lösung (A) entstanden Nitrobenzol und Azoxybenzol, die nur aus noch nicht umgesetztem Ph-Hy. entstanden sein konnten. Betrug die Menge des so erhaltenen Nitrobenzols und Azoxybenzols bei diesem Versuch 2,0 g, so wurden bei einem Zerfallsversuch, der 6 Std. in Gang war, nur noch 0,5 g dieser Körper erhalten. Versuche von 6 Std. Dauer bei erhöhter Temperatur (sied. Cumol) ergaben zwar nur noch Spuren von Nitrobenzol und Azoxybenzol an dieser Stelle des Aufarbeitungsganges, jedoch waren andererseits die letzten Spuren des hochsiedenden Lösungsmittels vom Azo-Azoxygemisch nicht zu trennen und dieses Substanzgemisch deshalb zur thermischen Analyse nicht zu gebrauchen.

Die Versuche wurden deshalb schließlich in siedendem Xylol ausgeführt und 12 Std. unter Durchleiten eines reinsten N_2-Stromes in Gang gehalten. Hierbei war der Zerfall des Ph-Hy. vollständig.

Die Zerfallsversuche unter Zusatz von Azoxybenzol wurden in derselben Weise durchgeführt und bei der Berechnung des Azogehalts im Azo-Azoxygemisch die anfänglich zugesetzte Menge Azoxybenzol in Abrechnung gebracht.

Bei diesen Versuchen bildete sich um so mehr Azobenzol und um so weniger Anilin, je mehr Azoxybenzol zugesetzt war. In der Tabelle sind die Ergebnisse der Zerfallsversuche zusammengestellt.

Versuchs-Nummer	Einwaage von RNHOH in g	Zugesetzte Menge Azoxybenzol in g	Azo-Azoxygemisch erhalten in g	Azogehalt dieses Gemischs in %	Azoumsatz von RNHOH in %	Anilin in g	Anilinumsatz von RNHOH in %
1	10,0	—	6,90	61,5	50,8	0,950	11,1
2	10,0	—	7,00	59,0	49,5	1,00	11,7
3	10,0	—	7,00	60,1	50,4	0,78	9,1
4	10,0	—	7,50	68,0[27])	61,0	0,89	10,4
5	10,0 (~1 Mol)[27a])	9,10 (~1/2 Mol)	16,10	86,0	72,0	0,13	1,5
6	10,0 „	9,10 „	16,00	83,0	68,5	0,14	1,6
7	2,5 (~1 Mol)	4,55 (~1 Mol)	6,40	89,0	84,0	0,037	0,4
8	2,5 „	4,55 „	6,46	83,0	79,6	0,046	0,5
9	1,0 „	9,10 (~5 Mol)	9,90	92,5	87,2	0,020	0,2
10	1,0 „	9,10 „	9,85	94,0	84,2	0,020	0,2

Dehydrierung von Ph-Hy. mittels Palladiumschwarz.

Die Dehydrierung von Ph-Hy. wurde in einer kleinen Schlenkröhre unter N_2 vorgenommen. 0,49 g Ph-Hy., in 30 cm³ Äther gelöst, wurden mit 0,5 g Pd-schwarz[28]) 2 bzw. 14 Std. auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 0,33 g Azoxybenzol vom Fp. 36° und 0,1 g Anilin. Nach Abzug der der gebildeten Anilinmenge entsprechenden Menge Ph-Hy. ergibt sich ein fast quantitativer Übergang des restlichen Ph-Hy. in Azoxybenzol.

[25]) Der Quarzkolben wurde vor jedem Versuch mit Chromschwefelsäure gereinigt und mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt.

[26]) Ph-Hy., das nach wochenlangem Stehen noch rein weiß war, hatte sich trotzdem schon so verändert, daß es zu exakten Versuchen nicht verwendet werden konnte. Es mußte stets frisch dargestellt werden.

[27]) In diesem Versuch ist die maximale Ausbeute an Azobenzol erhalten worden; worauf diese gute Ausbeute an Azobenzol beruht, konnten wir nicht feststellen.

[27a]) Die Molzahlen geben also das Verhältnis von Ph-Hy. zur zugesetzten Menge Azoxybenzol in Molen an.

[28]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 489 [1912].

Versuche zur Darstellung eines Ph-Hy.-Alkyläthers[29]).

Die Mononatriumverbindung des Ph-Hy. ist leicht zugänglich durch Umsetzen einer ätherischen, filtrierten Triphenylmethylnatriumlösung mit einer ätherischen Lösung von Ph-Hy. Weißes Pulver, das an der Luft allmählich gelb wird.

Na-Best.: 0,2345 g Sbst.: 0,1268 g Na_2SO_4.
Ber.: Na 17.55. Gef.: Na 17.5.

Eine Dinatriumverbindung des Ph-Hy. ist auf diese Weise nicht erhältlich; auch nicht aus Nitrosobenzol und $(C_6H_5)_3CNa$. Dagegen läßt sich diese Verbindung durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Nitrosobenzol auf eine ätherische Lösung des blauen Phenylbiphenylketondinatriums als lichtbrauner Niederschlag darstellen. Ein ziemlich reines Produkt erhält man bei Anwendung eines Überschusses von Phenylbiphenylketonnatrium und mehrmaligem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Äther unter N_2.

0,5350 g Sbst.: 0,4910 g Na_2SO_4.
Ber.: Na 30,2. Gef.: Na 29,7.

Versuche, die Mono- und Dinatriumverbindung des Ph-Hy. mit Halogenalkylen umzusetzen, gelangen nicht.

Umsetzung von Ph-Hy. mit C_2H_5Cl und $AlCl_3$.

26,6 g $AlCl_3$ (1/5 Mol) wurden in 300 cm³ Äther gelöst, 26,0 g Chloräthan (2/5 Mol) und dann bei 0° und unter ständigem Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 22 g (1/5 Mol) Ph-Hy. in 100 cm³ Äther zugegeben. Die Farbe der Lösung ging über Grün in ein helles Rot, während sich am Boden des Gefäßes ein dunkles Öl abschied. Nach ½stündigem Stehen bei 0° wurde das Reaktionsprodukt mit einer Lösung von 85 g $NaHCO_3$ in 400 cm³ Wasser versetzt, der Äther nach kräftigem Schütteln abgehoben, getrocknet und verdampft. Es blieben 15 g eines braunen Öles zurück. 11 g dieses Öls wurden im Wasserstrahlvakuum bei 11 mm destilliert und zwei Fraktionen aufgefangen:

von 140—170° (4,5 g) . . . Fraktion I
und von 170—180° (4,5 g) . . . „ II

Fraktion I wurde mit verd. HCl behandelt, wobei ein hellroter Niederschlag fiel, und die gesamte Masse ausgeäthert (Äther A). Die saure Lösung wird mit Alkali übersättigt und das ausfallende Öl ausgeäthert (Äther B). Die wäßrig-alkalische Schicht unter Äther B färbte sich tief violett, dann tief rot. Äther A liefert Azobenzol, Äther B ein hellrotes Öl vom Kp. $_{760}$ 240°. Durch Überführen in das Chlorhydrat erhält man perlmutterglänzende Blättchen, die alle charakteristischen Reaktionen des Phenetidinchlorhydrats zeigen.

Ausbeute an Phenetidin: 2,5 g ∾ 10% d. Th.

Fraktion II war reines Azobenzol vom Fp. 68°, die Ausbeute an Azobenzol betrug insgesamt 6,5 g ∾ 35% d. Th.

Thermischer Zerfall von Derivaten des Ph-Hy.

Die im folgenden beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Benzoyl- und Acetylphenylhydroxylamin bewährten sich wesentlich besser als die von *Bamberger*[30]) angegebenen Methoden und sollen deshalb eingehend beschrieben werden.

Darstellung des Monobenzoylphenylhydroxylamins.

13,5 g (2,1 Mol) Ph-Hy., in 50 cm³ Äther gelöst, wurden unter Kühlung mit Eiswasser mit 8,3 g (1 Mol) Benzoylchlorid in 20 cm³ Äther portionsweise versetzt. Es fällt sofort ein weißer, kristallinischer Niederschlag (20 g), bestehend aus Ph-Hy.-HCl und dem gesuchten Produkt. Nach ½stündigem Stehen bei 0° wurde filtriert. Der geringe Überschuß an Ph-Hy. bleibt

[29]) Vgl. die Versuche von *Bamberger*, *Wieland*, *White* u. *Knight*, ebenda 52, 1109 [1919]; 35, 703 [1902]; 33, 955 [1900]; 52, 1093, 1111 [1919]; 48, 1117 [1915]. Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1780 [1923].

[30]) Benzoylverbindung: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1116 [1919]; Acetylverbindung: ebenda 51, 638 [1918].

in Lösung. Der Niederschlag wird im Schütteltrichter mit 300 cm³ Wasser behandelt, wobei das Chlorhydrat in Lösung geht. Die Benzoylverbindung bleibt beim Filtrieren auf dem Filter und ist nach Waschen mit Wasser und Petroläther (Entfernen von geb. Azoxybenzol) unmittelbar rein. Ausbeute auf Benzoylchlorid bezogen nahezu quantitativ. Die Dibenzoylverbindung entsteht bei dieser Arbeitsweise nicht. Aus der wäßrigen Lösung des Ph-Hy.-HCl kann die Base durch Behandeln mit Bicarbonat und Ausäthern leicht zurückgewonnen werden.

Darstellung der Monoacetylverbindung des Ph-Hy.

6 g Ph-Hy., in 25 cm³ Äther gelöst, werden mit 2,5 cm³ Acetylchlorid in 20 cm³ Äther tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser versetzt. Bei ständigem Schütteln fällt das Chlorhydrat des Ph-Hy. als Kristallpulver aus. Nach ¼stündigem Stehen in Eis werden noch 50 cm³ Äther zur vollständigen Lösung der Acetylverbindung hinzugegeben. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers scheidet sich die Acetylverbindung in großen farblosen Kristallen ab. Ausbeute 4 g = 96% (bezogen auf Acetylchlorid). In langen Nadeln erhält man die Verbindung, wie auch *Bamberger* beschreibt, aus Ligroin.

Thermischer Zerfall von

$C_6H_5—N<^{OH}_{COC_6H_5}$ und $C_6H_5—N<^{OH}_{COCH_3}$

$^1/_{100}$ Mol Substanz, in 20 cm³ Xylol 4 Std. erhitzt, ergab dieselbe schmutzige braunrote Färbung der Lösung, wie sie beim Erhitzen von $^1/_{100}$ Mol Benzaldehyd (bzw. Acetaldehyd) + $^1/_{100}$ Mol Nitrosobenzol in Xylol beobachtet wurde. In beiden Fällen konnten die sich ergebenden roten Öle nicht zur Kristallisation gebracht werden oder einheitliche Stoffe isoliert werden.

Thermischer Zerfall von

$C_6H_5—N<^{OCH_3}_{COC_6H_5}$

1 g der Benzoylverbindung des Ph-Hy. wurde unter Stickstoff in 20 cm³ Cumol 6 Std. auf 190° (Bad), also zum Sieden, erhitzt. Der entstandene Formaldehyd wurde in Ammoniak aufgefangen und als Urotropin bestimmt:

Urotropin erhalten 0,0580 g; entspricht 0,0740 g CH_2O. Ber. 0,13 g CH_2O. Ausbeute an CH_2O 57%.

Das Urotropin wurde durch sein Bromderivat identifiziert: Benzanilid erhalten 0,72 g. Ber. 0,87 g. Ausbeute 83%. [A. 91.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft

vom 24. bis 26. September 1933 in Jena.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Fellinger, Berlin.

Die diesjährige Tagung, die im großen Hörsaal des chemischen Instituts der thüringischen Landesuniversität abgehalten wurde, brachte die im Hinblick auf die neuen Verhältnisse notwendig gewordene organisatorische Umgestaltung der Gesellschaft zwecks Durchführung des Führerprinzips und Eingliederung der D. K. G. in den Aufbau der technisch-wissenschaftlichen Vereinigungen. Die auf diese Maßnahme bezüglichen Anträge der N. S.-Mitglieder der Gesellschaft wurden im geschäftlichen Teil der am 24. September, 3 Uhr nachmittags, abgehaltenen Mitgliederversammlung einstimmig angenommen. Nachdem die bisherigen Mitglieder des Vorstandes ihre Ämter schon früher niedergelegt hatten, wurde nunmehr auch der wissenschaftliche Beirat der Gesellschaft aufgelöst und der bisherige erste Vorsitzende, Geheimer Regierungsrat Fellinger, unter Zustimmung aller Anwesenden für das kommende Geschäftsjahr bis zur Hauptversammlung 1934 zum Führer der Gesellschaft gewählt und gleichzeitig mit der Ausarbeitung der neuen Satzung beauftragt. Er wird einen Stellvertreter und Führer für die wissenschaftlich-praktische Arbeit der Gesellschaft berufen, woran sich die Ernennung von Vertrauensmännern für die einzelnen Fachgebiete und Leitern für die Arbeitskreise anschließen soll. Man wird bestrebt sein, durch die geplante Umgestaltung die D. K. G. zu einem Instrument zu machen, durch das die Keramiker beruflich in den Dienst des ganzen Volkes gestellt werden.

Für hervorragende wissenschaftlich-technische Leistungen auf dem Gebiet der Keramik wurde Gewerbeschulrat i. R. Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. *Pukall*, Bunzlau, die Seger-Plakette der Gesellschaft verliehen.

Über den Ort der im Jahre 1934 abzuhaltenden Hauptversammlung, zu der von mehreren Städten Einladungen vorliegen, soll erst später Beschluß gefaßt werden. In den Verhandlungen und Vorträgen der nächstjährigen Tagung soll vor allem geprüft werden, inwieweit sich die keramische Industrie von ausländischen Rohstoffen unabhängig machen kann.

Am Schlusse des geschäftlichen Teils berichtete Prof. Dr. Endell über seine Eindrücke auf dem vom 16. bis 25. September d. J. in Mailand stattgefundenen Internationalen Kongreß für Glas und Keramik. —

In der vor der Hauptversammlung abgehaltenen Sitzung des wissenschaftlichen Beirats wurden für die einzelnen Arbeitsausschüsse Berichte erstattet, und zwar von:

Prof. Dr. Rieke für den Rohstoffausschuß: Eigenschaftsblätter. Normen für den Feuchtigkeitsgehalt von Rohstoffen im Handel. Bestrebungen zur einheitlichen Benennung der Tone auf wissenschaftlich-praktischer Grundlage. Rohstoffkarte von Sachsen.

Prof. Dr. Steger für den Ausschuß für feuerfeste Erzeugnisse: Neuorganisation des Ausschusses bzw. Zusammenlegung mit anderen in gleicher Richtung arbeitenden Organisationen der feuerfesten Industrie.

Dr.-Ing. Harkort für den Ausschuß für Betriebskontrolle: Vorschläge zur Prüfung, inwieweit die vom Ausschuß vorgeschlagenen Prüfungsverfahren als Standardmethoden eingeführt worden sind.

Prof. Dr. Rieke für den Materialprüfungsausschuß: Zusammenlegung dieses Ausschusses mit dem für Betriebskontrolle. Mitteilungen über die Autoklavenprobe als Mittel zur Prüfung keramischer Scherben auf ihre Neigung zur Quellung infolge Aufnahme von Feuchtigkeit und ihre Glasurrißsicherheit. — Im Anschluß hieran erstattete Dipl.-Ing. Pangels einen Bericht über die Feuchtigkeitsquellung poröser Scherben. Bei den untersuchten gebrannten unglasierten Scherben betrug nach P. bei zweimaliger einstündiger Behandlung und 15 atü die Volumenzunahme 0,005 bis 0,26%. Auch bei vierwöchigem Liegen im Freien trat eine Volumenvergrößerung ein. Feldspatzusatz erhöht die Ausdehnung des Scherbens. Durch Zusatz von Kreide oder Magnesit wird die Quellbarkeit verringert. Demgemäß weist Kalksteingut die geringste Quellbarkeit auf. Von Einfluß ist auch die Höhe des Rauhbrands und die Art des zugesetzten Kieselsäurematerials. Weitere Prüfung der Zusammenhänge zwischen Autoklavenprobe, Ausdehnungskoeffizient, Zugfestigkeit usw. ist notwendig.

Im weiteren Verlauf der Verhandlungen des wissenschaftlichen Beirats berichtete Dr.-Ing. Ackermann über die von englischen Keramikern im letzten Jahrzehnt ausgearbeiteten Verfahren zur Carbonisierung von Tonschamottemassen. Durch diese Behandlung erlangt der Ton angeblich größere Dichte, Raumbeständigkeit, Feuerfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel usw. Die Angaben über das Carbonisierungsverfahren besitzen für die feuerfeste Industrie erhebliches Interesse. —

Dipl.-Ing. Dr. W. Funk, Betriebsdirektor an der Staatlichen Porzellanmanufaktur Meißen: *„Chemisches und Keramisches aus der Zeit vor der Erfindung des europäischen Porzellans.“*

Nach Bezugnahme auf die diesjährige 200. Wiederkehr des Todestages Augusts des Starken wurde die Bedeutung dieses Fürsten für die Keramik als des Begründers der ersten europäischen Porzellanfabrik gewürdigt und dann, weiter den Bahnen der Überlieferung folgend, untersucht, inwieweit die Ergebnisse der chemischen Wissenschaft und Technik der damaligen und noch weiter zurückliegenden Zeit bei der Erfindung des sächsischen Porzellans fördernd mitgewirkt haben.

An verschiedenen Beispielen wurde nachgewiesen, daß man bereits im 15. und 16. Jahrhundert über gewisse systematische Kenntnisse hinsichtlich der mineralischen Bodenschätze und ihrer technischen Verwendbarkeit sowie über mancherlei Brennapparate und sonstige Arbeitsvorrichtungen verfügte, die auch für das Arbeiten auf keramischem Gebiete von Nutzen waren, während die chemische Wissenschaft jener Zeit auf verhältnismäßig noch tiefer Stufe stand und der keramischen Technik von sich aus nur wenig geben konnte. Die Bestrebungen der damaligen sächsischen Porzellantechniker hätten nicht in verhältnismäßig so kurzer Zeit zum Erfolg führen können, wenn es ihnen nicht möglich gewesen wäre, auf schon vorhandenen hüttenmännischen, keramisch- und glastechnischen Erfahrungen und Leistungen weiterzubauen. Trotzdem bleibt es stets das Verdienst des Porzellanerfinders und seiner Mitarbeiter, innerhalb weniger Jahre auf Grund eigener schöpferischer Leistung das Verfahren der Porzellanherstellung so ausgearbeitet zu haben, wie dies im Rahmen des zu jener Zeit praktisch Erreichbaren überhaupt möglich war. —

Dr.-Ing. O. Sommer, Freiberg: *„Die Flotation von Kaolin."*

Nach allgemeiner Erläuterung des Wesens der Flotation wurden die bei diesem neueren Aufbereitungsverfahren benutzten Apparate beschrieben. Dann berichtete Vortr. über seine Versuche der Flotation von porphyrischem Rohkaolin in einem zehnzelligen Versuchsapparat unter Verwendung von Kernseife als Sammler, wobei rund 90% der Tonsubstanz ausgeschlämmt werden konnten. Durch Zusatz von Dispersionsmitteln wird die Wirkung des Verfahrens erhöht. Als Koagulationsmittel kamen zwei- oder dreiwertige Kationen zur Anwendung, durch die die Wasserhüllen von den Kaolinteilchen losgesprengt werden. Mit Hilfe der Flotation wird der Durchsatz bedeutender Kaolinmengen innerhalb 24 Stunden bei geringer für die Aufstellung der erforderlichen Vorrichtungen notwendigen Grundfläche möglich sein. Weitere Mitteilungen erstreckten sich auf die Flotation anderer Stoffgemische, z. B. von Quarz-Glimmer- oder von Feldspat-Glimmer-Hornblende. Als aussichtsreich wurde auch die Flotation von Schwer- und Flußspat bezeichnet (bis zu 98% Ausbeute). —

Prof. Dr. K. Endell und Priv.-Doz. Dr.-Ing. U. Hofmann, Berlin: *„Systematische kolloidchemische und röntgenanalytische Untersuchungen an Kaolinen und Tonen"* (vorgetragen von K. Endell).

Die Betrachtung der Tone als Kolloidelektrolyte wird weitgehend ergänzt durch die Untersuchung ihrer Kristallstruktur. Vortr. hat gemeinsam mit *U. Hofmann* solche Untersuchungen an vielen Kaolinen, Tonen, Bentoniten usw. ausgeführt und berichtet an Hand zahlreicher Schaubilder und Tabellen über deren Ergebnisse. Die Röntgenbilder von Kaolinen, Ballclays und feuerfesten Tonen lassen verschiedene Interferenz erkennen, desgleichen die von Bentonit und Pyrophyllit. Die Kristallstruktur von Kaolinit und Montmorillonit wurde schematisch dargestellt. Die Röntgenbilder deuten auf eine umfangreiche Hydrolyse und eindimensionale Quellung mit Wasser von Montmorillonit hin. Zur Ermittelung der technischen Unterschiede der Kaoline und Tone muß man auf das kolloidchemische Verhalten der Kristalloberfläche ihrer Moleküle eingehen. Vortr. bezieht sich auf die Anwendung der *Pauli-Valkó*schen elektrochemischen Theorie von *P. Vageler* auf die Tone und zeigt die schematische Darstellung eines Tonmoleküls mit kolloidalem Gitterrest und hydratisiertem Kationenschwarm. Über den Umfang der Belegung mit Kationen gibt Auskunft die totale Sorptionskapazität T des Tonkomplexes in Milliäquivalent je 100 g Trockensubstanz, die bei reinen, gut kristallisierten Kaoliniten gering, bei den in der Keramik vorhandenen Kaolinen aber bereits meßbar ist. Bei den Bentoniten usw. ist T bis 70mal so groß wie bei Tonen und Kaolinen. Alle Eigenschaften der rohen Tone, wie Wasserbindung, Plastizität, Trockenschwindung, Trockenbruchfestigkeit usw., sind eine Funktion der an der Wasseroberfläche adsorbierten Kationen. Zwischen der totalen Sorptionskapazität und der Feinheit der keramischen Tone und Bentonite ergibt sich eine Beziehung dahin gehend, daß T mit zunehmender Feinheit zunächst rasch wächst und dann von etwa T = 20 ab nur noch ganz allmählich zunimmt. Dieser Wert bildet die Grenze für keramische Tone mit Kaolinit und für Bentonite mit Montmorillonit als Kristallgitter. In Zukunft dürfte der T-Wert ein Mittel zur zuverlässigen Charakterisierung der Kaoline und Tone bilden. Die individuelle Komplexbelegung der letzteren hat große technische Bedeutung. Man kann durch Na-Ion (Zusatz von Natriumoxalat) einen Ton so beeinflussen, daß seine Eigenschaften, z. B. seine Trockenschwindung, andere werden. Der Plastizitätsgrad eines keramischen Tons an sich ist durch Komplexbelegung nicht zu verbessern, sondern die Steigerung dieser Eigenschaft scheint nur durch Zusatz eines Tons mit höherem T-Wert möglich. Die Farbe der Kaoline und Tone muß notgedrungen mit steigendem T-Wert von Weiß immer mehr abweichen. Auf Grund der neuen Erkenntnisse ergibt sich folgende Definition: Tone sind wasserhaltige Aluminiumsilicate, die, abgesehen von dem beigemengten Glimmer, entweder im Kristallgitter des Kaolinits oder dem des Montmorillonits kristallisieren. Die röntgenoptisch-kolloidchemische Untersuchung erleichtert neben den bisherigen Verfahren die Kennzeichnung der ausländischen Kaoline und Tone und auf Grund der hierbei erhaltenen Ergebnisse auch die Verbesserung der inländischen Kaoline. —

Dr. A. Zwetsch, Ratingen: *„Röntgenuntersuchungen in der Keramik."*

An Hand von Schaubildern wurden die Röntgenspektren verschiedener für die Keramik wichtiger Materialien besprochen, vor allem die der kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure und des Zettlitzer Kaolins als Vertreters der „Tonsubstanz". Das Röntgenspektrum des Kaolins ändert sich beim Erhitzen. Von 500° ab treten einzelne Linien des Spektrums zurück, und bei 550° bleiben nur noch wenige übrig. Mehrere der sichtbaren Linien gehören zu dem im Kaolin vorhandenen Glimmer; sie überdecken das Kaolinitspektrum zum Teil. In manchen Tonen treten naturgemäß auch Quarzlinien auf. Eine Verbreiterung einzelner Linien deutet darauf hin, daß die Größenordnung der Teilchen geringer wird. Die quantitative Röntgenanalyse bietet die Möglichkeit, eine Glimmerbestimmung im Kaolin durchzuführen. Bei 900° tritt im Kaolin das Spektrum der γ-Tonerde auf, und von 950° ab zeigt sich Sillimanitbildung. Bei 1200° trat Kristobalit hinzu, der auch bei 1300° noch vorhanden war, bis zu welcher Temperatur die Untersuchung fortgesetzt wurde. In gleicher Weise wurde bei steigender Temperatur die Änderung des Röntgenspektrums von Glimmer systematisch untersucht, das erst bei 700° Abweichungen zeigt und bei 900° die Bildung von γ-Tonerde, α-Tonerde und Leucit erkennen läßt. Bei 1300° bleibt γ-Tonerde und Leucit übrig. Dagegen läßt sich in glimmerhaltigem Kaolin eine Leucitbildung mit Hilfe des Röntgenspektrums nicht feststellen. Vortr. hält nach seinen Untersuchungen für erwiesen, daß im Kaolinit beim Erhitzen Sillimanit entsteht. —

In der *Aussprache* weist O. Krause darauf hin, daß, wie die Ergebnisse des Vortr. bestätigten, bei der Erhitzung von Kaolin Metakaolinbildung nicht stattfindet, aber γ-Tonerde entsteht, und daß verschiedene Kaoline geringe Unterschiede in der Lage einzelner Linien im Röntgenspektrum aufweisen. Es sei zwecklos, zu erörtern, ob Sillimanit oder Mullit vorliege, vielmehr dürfte es sich empfehlen, die Zusammensetzung der in erhitztem Kaolin entstehenden neuen Verbindung offen zu lassen und zu prüfen, ob man nach dem Vorschlag von *W. Mellor* dieses Produkt als Keramit bezeichnen solle. — W. Eitel hält es nicht für ratsam, aus den mit Hilfe des röntgenspektroskopischen Verfahrens nach *Debye* erhaltenen Ergebnissen quantitative Schlüsse zu ziehen, und nimmt an, daß bei den niedrigeren Erhitzungstemperaturen im Kaolinit die Sillimanitstufe überwiegt. —

Dozent Dr. R. Haase, Hannover: *„Über die Bestimmung des Temperaturfehlers und des Wärmeübergangs bei Industrieöfen."*

Meßfehler lassen sich wie folgt einteilen: I. Fehler des Meßinstruments: 1. Unrichtige Eichung des Instruments. 2. Fehlerhafte Ablesung (Einfluß thermoelektrischer Kräfte, des Galvanometers, der Justierung, der elektrischen Isolierung). 3. Zusätzliche Absorption durch Fenster, Rauch usw. II. Systemfehler, und zwar bei 1. thermoelektrischer Messung: Leitungsfehler infolge unzweckmäßigen Einbaues, Einfluß der kalten Lötstelle, Strahlungsverluste. 2. Strahlungsmessung, veranlaßt durch a) die Justierung, b) das Emissionsvermögen, das wiederum abhängt von dem Material, der Temperatur, dem Richtungswinkel,

der Polarisation und dem schwarzen Körper. Auch die Verwendung sorgfältig geeichter Meßgeräte kann zu Trugschlüssen führen, da ihre Eichung ausschließlich für schwarze Strahlung erfolgt. Das Strahlungsvermögen wird weniger durch das Material als durch seine Oberflächenbeschaffenheit beeinflußt. In der Praxis kommen vielfach mehr oder weniger rauhe Oberflächen in Frage. Über das Strahlungsvermögen neuer und gebrauchter Schamottesteine sowie solcher aus Tonerde usw. wird Näheres mitgeteilt. Die Temperaturmessung allein gibt kein eindeutiges Maß für die thermische Leistungsfähigkeit eines Ofens und die Beurteilung des im Ofeninnern vor sich gehenden Energieaustauschs. Es wurde ein Verfahren beschrieben, mittels dessen es möglich ist, diese Schwierigkeit zu beheben, und bei dem mit einem Instrument gearbeitet wird, bei welchem auf die zu messende Fläche eine Lichtquelle bei hoher Temperatur projiziert wird. Man mißt zunächst die scheinbare Helligkeit und erhält durch einfache Rechnung das Reflexvermögen. Hierauf mißt man die scheinbare Temperatur ohne Reflexvermögen und erhält durch Differenz die Temperatur. Um einen Ofenraum richtig beurteilen zu können, muß man sich künftig mehr mit der Frage des Wärmeübergangs befassen und prüfen, wie an jedem Punkte die Wärmestrahlung ist. Dabei ergeben sich Linien gleicher Calorien (Isocalen). Beachtlich ist der Einfluß der kalten Ofentür, der an schematischen Darstellungen erläutert wird. Als Meßinstrumente für solche Zwecke wurden Sondenapparate geschaffen, und zwar die Kugelsonde, mit der die Erwärmungsgeschwindigkeit im Raum gemessen wird, während zur Messung auf erwärmten Flächen die Plattensonde und zur Messung der Wärmeaufnahme von Schmelzen eine Schwimmersonde dient. —

Prof. Dr. W. Steger, Berlin: *„Über Gefüge- und Wärmespannungen in gebrannten keramischen Massen."*

Frühere Vorschläge zur Messung von Spannungen in Metall und anderen Materialien sind nur teilweise auf keramische Massen übertragbar. Man hat zu unterscheiden: 1. Gefügespannungen, 2. Wärmespannungen. Die Gefügespannungen bestimmt man indirekt durch Messung der Wärmeausdehnung und des Elastizitätsmoduls der einzelnen Bestandteile und der zusammengesetzten Massen. Es wird ein Meßapparat mit Mikrometervorrichtung beschrieben, bei dem 1 μ unmittelbar abgelesen werden kann. Die Wärmeausdehnungskurven von Sinterkorund, Bindung und Gemischen beider werden an Hand von Schaubildern erläutert. Spannungen zwischen Korundkorn und glasiger Bindung können nur im spröden Gebiet auftreten. Die Ergebnisse lassen sich auch auf Schamottemassen übertragen. Wärmespannungen sind je nach der Art der Abkühlung der gebrannten Massen verschieden. Diese zeigen bei langsamer Abkühlung andere Ausdehnung als bei Abschreckung. Die Messung geschah indirekt durch Bestimmung der Wärmeausdehnung, des Elastizitätsmoduls und Raumgewichts der schnell und langsam gekühlten Massen. Wärmeausdehnungs- und Abkühlungskurven für Steinzeug, Weichporzellan, Segerporzellan, Vitreous China und rote Terrakotta wurden gezeigt und besprochen, auch ihre Entspannungstemperaturen angegeben. Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich das Ende des Spannungsausgleichs erkennen. Für die Überlagerung von Gefüge- und Wärmespannungen wurden Beispiele gegeben, nämlich für eine aus 60% Sinterkorund und 40% Bindung bestehende Masse und ein technisches Hartporzellan. An Stäben aus letzterem wurden die beim Abkühlen auftretenden Spannungen rechnerisch ermittelt und dargelegt, wie man den Spannungsausgleich auf einfache Weise feststellen kann. —

Dipl.-Ing. Graf Czernin, Berlin: *„Über hydraulisch erhärtende feuerfeste Massen."*

Auf die Vorteile, die bei Benutzung geeigneter betonartiger feuerfester Massen für den Ofenbau zu erwarten sind, wird einleitend hingewiesen. Plastische feuerfeste Massen bestehen aus feuerfestem Grundstoff und Bindemittel. Für letzteres kommen in Frage Portlandzement, Tonerdeschmelzzement und Hochofenschlackenzement. Die Lage ihrer Zusammensetzungsbereiche im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ wurde besprochen, ebenso das Zweistoffsystem $CaO—Al_2O_3$. Die technische Verwendung dieses Prinzips erfolgte zuerst in Deutschland, im Jahre 1925. Andere hydraulisch erhärtende feuerfeste Massen dieser Art sind der französische „Kestner"-Zement, der aus Zement und Bauxitgrieß besteht, und der amerikanische „firecrete". Die Druckfestigkeit bei steigender Temperatur nimmt zu der Reihe nach bei Kestnerzement, firecrete und einem verbesserten Produkt, bei dem sie infolge keramischer Verfestigung der Masse im kritischen Gebiet am größten ist. Die zuerst eintretende Dehnung der Massen ist bei 1200° ausgeglichen und geht wenig oberhalb in 1,5% Schwindung über. Die Verarbeitung der rohen Masse erfolgt in magerstem, möglichst wasserarmem Zustande. Ebenso ist es notwendig, sehr eisenarme Rohstoffe zu benutzen. Durch Vereinigung der Erfahrungen der Beton- und der feuerfesten Industrie dürften sich auf diesem Gebiet befriedigende Ergebnisse erzielen lassen. —

Dr.-Ing. O. Bartsch, Jena: *„Der Glasangriff auf feuerfeste Baustoffe und seine Prüfung."*

Bei hohen Temperaturen bereitet die Einhaltung völliger Temperaturkonstanz Schwierigkeiten. Deshalb empfiehlt sich für die Bestimmung des Glasangriffs auf Schamotte ein Verfahren, bei dem zusammen mit den zu untersuchenden Körpern ein Vergleichskörper von stets gleichbleibender Zusammensetzung der Einwirkung ausgesetzt wird. Benutzt wurden stabförmige Körper von rechteckigem Querschnitt, die im Silitofen in das geschmolzene Glas eintauchten und 80 bis 100 Stunden darin belassen wurden. Hierauf wurden die Prüfstäbe herausgezogen, abgeschnitten und ihr Verlust an Kantenlänge bestimmt. Da alle Meßwerte auf den Vergleichskörper bezogen werden, können Temperaturschwankungen und sonstige Störungen das Ergebnis nicht nachteilig beeinflussen. Anschließend wurden die Ergebnisse einer Reihe von Glasangriffsversuchen mitgeteilt. Hierbei sind von Einfluß die Zusammensetzung der Glasschmelze und Änderungen derselben, die Größe der Angriffsfläche, wobei sowohl die Porosität als auch die Porengröße des feuerfesten Materials zu berücksichtigen sind, ebenso auch die Reaktionstendenz zwischen feuerfestem Stoff und Schmelze sowie die Korngröße des ersteren, ferner die Höhe der Vorbrenntemperatur der Prüfkörper und der Tonerdegehalt des feuerfesten Materials. Mit steigender Temperatur der Glasschmelze wird der Glasangriff im allgemeinen stärker. Von Einfluß ist ferner, ob der Prüfkörper sich in einer abwärts oder aufwärts gerichteten Konvektionsströmung der Glasschmelzung befindet. Eine direkte Beziehung zwischen Angreifbarkeit und chemischer Zusammensetzung war aus den Versuchsergebnissen nicht zu ersehen. —

Fachschuldirektor Prof. Dr. Berdel, Bunzlau: *„Über rote Verfärbungen in quarzreichen ungesinterten Scherben."*

Die Ausführungen bezogen sich auf rötliche Einlagerungen in nichtgesinterten quarzreichen, hoch- oder niedriggebrannten Scherben, die bei reduzierendem Brennen entstanden waren. Sie treten seltener auf als die bekannten, bei oxydierenden Einflüssen beobachteten rötlichen Verfärbungen und werden im Gegensatz zu diesen bei nochmaligem Brennen der verfärbten Warenstücke, aber nunmehr in klarem Feuer, zerstört und herausgebrannt. Als Ursache roter Verfärbungen im Reduktionsfeuer könnten in Frage kommen: Sulfide (Alkali-, Calcium- oder Eisensulfid), Siliciummonoxyd, Siliciumcarbid oder eine besondere Modifikation des Siliciums. Es gelang aber nicht, solche Verfärbungen mittels eines der genannten Stoffe künstlich hervorzurufen, so daß die Ursache der Erscheinung ungeklärt bleiben mußte. —

In der *Aussprache* wurde das Auftreten des beschriebenen Brennfehlers von verschiedenen Seiten bestätigt. Auch in der Zementindustrie sind ähnliche Verfärbungen beobachtet worden. Als ihre Ursache wurde teils die Bildung von Eisenverbindungen unter Mitwirkung flüchtiger Bestandteile aus den Brennstoffen, teils die Entstehung von rötlich gefärbtem Cyanstickstofftitan bzw. eines Gemisches von Titannitrid und Titancarbid genannt. —

Dr. W. Weyl, Berlin: *„Zur Chemie gefärbter Glasuren."* (Vorgetragen von Direktor Prof. Dr. W. Eitel, Berlin.)

Unsere Kenntnis der Konstitution gefärbter Gläser ist noch sehr mangelhaft, da die Silicattheorie auf der Chemie der homogenen Gleichgewichte aufgebaut sein muß, die nur schwer zu erfassen sind. Zwischen den Verhältnissen in Gläsern und wäßrigen Lösungen besteht eine gewisse Übereinstimmung. Als einfachste Gläser werden besprochen und an Schmelzproben erläutert Chromi- und Chromatgläser sowie die Wirkung gewisser Zusätze auf die Bildung bestimmter Farbtöne in Nickel-

silicaten: Einfluß von Fluor, Bor und verschiedenen Alkalionen (K-Rb-Glas, Li-Pb-Glas usw.). An Hand der von *Hantzsch* aufgestellten Lösungstheorie wurde gezeigt, daß je nach dem Aufbau des Kristallgitters verschiedene Färbungen entstehen. Der Einfluß von F, B usw. beruht auf ihrer starken molaren Feldwirkung. Durch systematische Anwendung der für Nickelgläser gewonnenen Erkenntnisse auf die schwierigeren Fälle Kupfer, Kobalt usw. enthaltender Gläser lassen sich auf diesem Gebiet weitere interessante Ergebnisse erzielen. —

Am 26. September wurde die Tagung durch die Besichtigungen der Optischen Werke Carl Zeiss, des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., der Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft in Hermsdorf und der Schamottefabriken Gebr. Kaempfe G. m. b. H. in Eisenberg abgeschlossen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Arbeitsgemeinschaft Korrosion und Korrosionsschutz.

(Verein Deutscher Ingenieure, Verein deutscher Eisenhüttenleute, Verein deutscher Chemiker).

Korrosionstagung 1933 am 14. November in Berlin, Großer Saal des Langenbeck-Virchow-Hauses, Luisenstr. 58/59. Vorm. 9.00: Eröffnung und einleitende Bemerkungen von Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt. — Vorm. 9.30: Dipl.-Ing. K. Laute, Berlin-Dahlem: *„Ermüdung und Korrosion."* — Vorm. 10.30: Dr. Schafmeister, Essen: *„Die interkristalline Korrosion in rostfreien Stählen."* — Vorm. 11.15: Dr. O. Dahl, Berlin: *„Über die Korrosionsfestigkeit von Bronzen."* — Vorm. 12.00: Dr.-Ing. R. Glauner: *„Über den Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit, Lösungsmittel und Gitterkräften bei Kupfereinkristallen."* — 12.30 bis 14.30: Mittagspause. — Nachm. 14.30: Dr.-Ing. R. Kühnel, Berlin: *„Über das wechselnde Verhalten von Zinkschutzplatten in den Kesseln von Reichsbahn-Fährschiffen."* — Nachm. 15.00: Dipl.-Ing. Schumann, Essen: *„Einfluß der Glühbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit von Kondensatorrohren."* — Nachm. 15.45: Dr. Eckert, Grevenbroich: *„Fortschritte im Anstrich von Aluminium und Aluminiumlegierungen."* — Nachm. 16.30: Dr.-Ing. K. L. Meissner, Düren (Rhld.): *„Neuere Versuche mit Duralplat."* — Der Unkostenbeitrag für die gesamte Tagung beträgt 2,— RM. und ist auf das Postscheckkonto der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Berlin 115 635, mit der Bezeichnung „Korrosions-Tagung" zu überweisen. Anmeldungen sind baldigst an die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Berlin NW 7, Hermann-Göring-Str. 27, zu richten.

Deutsche Glastechnische Gesellschaft Frankfurt a. M.

17. Glastechnische Tagung, Berlin, 14. bis 16. November 1933.

Aus dem Tagungsprogramm:

Sitzungen der Fachausschüsse: I. Physik und Chemie des Glases; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. Scheel. — II. Wärmewirtschaft und Ofenbau; Dir. Fr. Weckerle. — III. Bearbeitung des Glases; Geh. Reg.-Rat Dr. A. Wendler. — IV. Glasveredelung; Prof. W. v. Eiff.

Vorträge: Dr. G. Keppeler, o. Prof. an der T. H. Hannover: *„Veränderlichkeit der chemischen Eigenschaften von Glasflächen."* — Prof. Dr. W. E. S. Turner, Universität Sheffield: *„Studien über Verflüchtigungen aus dem Glase."* — Dr. A. Dietzel, Karlsruhe: *„Wesen der Selen-Rosafärbung."* — Dr.-Ing. F. Hoffmeister, Gräfenroda: *„Durchführung der Gemengebrikettierung in der Praxis."* — Dr. F. H. Zschacke, Berlin: *„Unterscheidung des Flachglases hinsichtlich Herstellungsart und Nachbearbeitung durch Schleifen und Polieren."* — Dr.-Ing. h. c. Jos. Max Mühlig, Teplitz: *„Glaszusammensetzung von Fourcault-Glas."* — Dr. E. Berger, Jena: *„Fleckenbildungsgeschwindigkeit säurelöslicher Gläser und ihre Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte."* — Dr.-Ing. O. Bornhofen, Aachen: *„Grauguß als Werkstoff für Glasformen."* — Prof. Dr. W. Eitel, S. F. I., Berlin-Dahlem: *„Verfahren zur Bestimmung von Strömungsstrukturen in Glaserzeugnissen."* — Dr. G. Jaeckel, Berlin: *„Die Mithilfe von Molekularkräften bei der Glasbearbeitung."* — Dr. techn. Ing. L. Honigmann, Berlin: *„Glasspannungsverhältnisse bei Glas-Metall-Verbindungen."* — Dr. W. Hänlein, Berlin: *„Untersuchungen über den Aggregationspunkt und den Transformationspunkt von Gläsern durch Messung des elektrischen Widerstandes."*

Kurzreferate: Neues synthetisches Poliermittel. — Elektrische Glaskühl- und Einbrennöfen. — Vorrichtungen zur Dauerdruckprüfung von Glasflaschen. — Gemenge-Eintragevorrichtung für Wannen. — Elektro-Glasschmelzofen. — Fahrbarer Trommelofen mit Gasbeheizung. — Berücksichtigung der vollautomatischen Glasverarbeitungsmaschinen im Werkluftschutzplan. — Seltene Erden zum Entfärben und Färben von Glas. — Praktische Teerverwendung. — Wannenblock-Schutzwalzen. — Eintragemaschine für Flaschen. — Meßsonde zur Bestimmung des Wärmeübergangs.

Die Kamera.

Ausstellung für Photographie, Druck und Reproduktion.

Berlin, vom 4. bis 19. November 1933

in den großen Hallen des Berliner Ausstellungsgeländes rund um den Funkturm, unter der Schirmherrschaft des Herrn Reichsministers für Volksaufklärung und Propaganda Dr. Goebbels, veranstaltet gemeinsam mit der „Deutschen Arbeitsfront" von der Gemeinnützigen Berliner Ausstellungs-, Messe- und Fremdenverkehrs-Gesellschaft m. b. H. unter Förderung der einschlägigen Fachverbände.

Abteilung A.

Die Photographie.

I. Geschichte und Entwicklung der Photographie.
Historische Schau 1839—1870. H. W. Vogel, 60 Jahre farbenempfindliche Schichten, 1873—1933. A. Miethe, 30 Jahre Naturfarbenbilder-Projektion, 1903—1933. Photoatelier um 1870. Photographie in der Karikatur.
Künstlerische Photographie.
Rückblickende Schau, Spitzenleistungen von Beginn bis zur Neuzeit.
Photographische Verfahren der Gegenwart.

II. Die Photographie als Förderin deutschen Volkstums, deutscher Heimatkunde und deutscher Arbeit.

III. Die Photographie als Berichterstatterin.

IV. Die Photographie als Helferin wissenschaftlicher Forschung.

V. Die deutsche Berufs-Photographie.
a) Porträtaufnahmen. b) Technische Aufnahmen. c) Werbe-Photographie.

VI. Die deutsche Amateur-Photographie.
a) Das Amateur-Photo. b) Die Schulung der Amateur-Photographie. c) Die Amateur-Photographie im Dienste deutscher Aufbauarbeit. d) Wettbewerbe für Ausstellungsbesucher.

VII. Lehrstätten für Photographie.

VIII. Photo-Industrie.

IX. Photo-Handel.

X. Fachliteratur.

Abteilung B.

Druck und Reproduktion.

I. Historische Abteilungen.
1 a) Graphik, b) Moderne Graphik. 2. Papiererzeugung. 3. Hochdruck. 4. Flachdruck. 5. Chemigraphie und Tiefdruck. 6. Druckfarbenerzeugung. 7. Weiterverarbeitung der Drucke. 8. Buchgewerbe und Kunstverlag. 9. Berufsbildung.

II. Einzel-Aussteller und ihre Erzeugnisse.
1. Gebrauchsgraphiker und Zeichner. 2. Papier- und Pappenfabriken und Papiergroßhändler. 3. Buchdruckereien und Schriftgießereien. 4. Stein- und Offsetdruckereien und Papierverarbeitung. 5. Chemigraphische Anstalten und Tiefdruckereien. 6. Druckfarben. 7. Weiterverarbeitung der Druckerzeugnisse. 8. Buch- und Kunstverlag. 9. Hersteller von Druckmaschinen, Hilfsmaschinen und Geräten.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Patentanwaltsgesetz vom 28. September 1933[1]). Die Reichsregierung hat ein neues Patentanwaltsgesetz am 28. September 1933 herausgegeben[2]). Der 1. Abschnitt behandelt die Zulassung zur Patentanwaltschaft, 2. Rechte und Pflichten des Patentanwalts, 3. die Anwaltskammer, 4. das ehrengerichtliche Verfahren, 5. die Strafbestimmungen, 6. Übergangs- und Schlußbestimmungen.

Ein Kommentar aus der Feder von Herrn Ministerialrat *Knauer* vom Reichsjustizministerium ist in Vorbereitung und erscheint demnächst im Verlag Collignon. [GVE. 93.]

Betriebserfindung und Diensterfindung im Sinne des Reichstarifvertrages.

I. A. Eine **Betriebserfindung** liegt nur vor, wenn die Erfindung im Betriebe gemacht ist und eine bestimmte Persönlichkeit, der sie zu verdanken ist, nicht ermittelt werden kann. Die selbständige Leistung des Angestellten muß eine erfinderische Leistung sein, wenn man trotz der Vorarbeiten anderer zu der Annahme einer Diensterfindung gelangen soll. Es bedarf also einer besonderen Abwägung, in welchem Verhältnis die Zutat des Angestellten zu der Gesamtleistung, die in der fertigen Erfindung sich darstellt, steht. Was dem Angestellten aus den im Betrieb gemachten Erfahrungen und Vorarbeiten mühelos zufällt, kann er sich nicht anrechnen; nur seine eigene geistige Arbeit ist beachtlich und ist als Diensterfindung zu werten, wenn sie eine selbständige Erfindung darstellt. (Reichsgerichtsentscheidung vom 7. 12. 1932, veröffentlicht in „Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht" 1933, 228.) [GVE. 82.]

B. 1. Die **Angestelltenerfindung** fällt dem Dienstherrn ohne besonderen Übertragungsakt zu. Die Mitteilung der Erfindung vom Angestellten an einen Dritten ist widerrechtliche Entnahme. Das Erfinderrecht des Dienstherrn geht zwar unter, er hat gegen den Dritten aber einen Anspruch auf Übertragung des Patents nach § 823 BGB. Der objektive und subjektive Tatbestand des unerlaubten Verhaltens muß gegeben sein.

2. Diensterfindung liegt auch vor, wenn die Erfindung während eines Urlaubs des Angestellten gemacht ist, der unmittelbar vor Beendigung des Dienstverhältnisses gewährt war.

3. Die Erfindung des Angestellten muß fertig gewesen sein. An die fertige Erfindung dürfen nicht zu geringe Anforderungen gestellt werden. Eine fertige Erfindung, die dem Dienstherrn zufällt, liegt vor, wenn die Lösung der technischen Aufgabe derart gefunden ist, daß eine Patentanmeldung erfolgen und ein anderer Sachverständiger die Erfindung benutzen kann. (Reichsgerichtsentscheidung vom 25. 2. 1933, veröffentlicht in „Gewerblicher Rechtsschutz und Urheberrecht" 1933, 483.) [GVE. 83.]

II. **Grundsätze für die Auslegung eines Patents.**

Für die Beantwortung der Frage, ob ein Patent verletzt wird, ist zu prüfen:

1. worin das Wesen der Erfindung, d. h. der Schutzumfang des Patents besteht und
2. ob der von dem Verletzer in Benutzung genommene Gegenstand (Verfahren) ganz oder teilweise mit dem Gegenstand des Patents übereinstimmt.

Das Wesen der Erfindung ist nach dem Inhalt der Erteilung zu bestimmen; es kommen daher insbesondere der angemeldete Patentanspruch und die ihm in der Anmeldung gegebenen Erläuterungen, der Inhalt der vom Patentamt ausgefertigten Patentschrift und überhaupt die Entstehungsgeschichte des Patents in Betracht.

Beansprucht kann nur der Schutz werden, der dem Anmelder nach dem Stande der Technik gebührt, mit zwei Einschränkungen. Es gibt nämlich für den Patentinhaber keinen Schutz: a) soweit er im Erteilungsverfahren ausdrücklich darauf verzichtet hat, b) soweit das Patentamt gegenüber dem Antrag des Anmelders eine Einschränkung ausdrücklich verfügt hat. (Entscheidung des Reichsgerichts vom 9. 1. 1933, veröffentlicht in „Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen" 1933, 131.) *A. Ullrich.* [GVE. 84.]

[1]) Vgl. eine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende ausführlichere Abhandlung.

[2]) Reichsgesetzblatt I, 29. 9. 1933.

Wiedereinsetzung eines wegen Nichtzahlung der Jahresgebühren erloschenen Patentes. Ein Erfinder hatte sich mit einem Geldgeber zusammengetan, der ihm die Mittel zur Patentanmeldung vorstreckte. Die Prüfung dauerte mehrere Jahre, und im Laufe dieser Zeit erkrankte der Geldgeber und verlor mit unter den Auswirkungen dieser Krankheit sein Vermögen, so daß auf weitere Hergabe von Mitteln von seiner Seite nicht mehr zu rechnen war.

Der Erfinder konnte aus eigenem Vermögen gerade noch das Erteilungsverfahren bis zum Ende durchführen, war jedoch, als ihm schließlich sein Schutzrecht zugesprochen wurde, nicht in der Lage, die erforderlichen Jahresgebühren zu bezahlen. Einen neuen Geldgeber konnte er wegen der schweren wirtschaftlichen Verhältnisse nicht finden. Das Patent erlosch daher.

Er stellte Antrag auf Wiedereinsetzung in den vorigen Stand, allerdings, da ihm auch jetzt noch kein Geld zur Verfügung stand, ohne Nachzahlung der Gebühren. Da somit die versäumte Handlung nicht nachgeholt war, wurde die Wiedereinsetzung vom Reichspatentamt abgelehnt. Gegen diesen Beschluß erhob der Anmelder Beschwerde, die gleichfalls zu keinem Erfolg führte.

Trotzdem bemühte sich der Erfinder weiter darum, einen Geldgeber zu finden. Später erklärte sich eine Firma bereit, die Erfindung anzukaufen. Der Erfinder bemühte sich nun um die Wiedereinsetzung seines Patentes. Es gelang, das Patent wieder zum Aufleben zu bringen. Der Einwand der Rechtskraft des ersten Beschlusses konnte folgender Argumentierung nicht standhalten: Der Antragsteller hatte die versäumte Handlung nicht nachgeholt; da aber die Wiedereinsetzung darin besteht, daß einer nachträglich vorgenommenen Handlung die Wirkung der rechtzeitigen verliehen wird, so hatte in dem betreffenden Fall gar kein rechtswirksamer Antrag auf Wiedereinsetzung vorgelegen. Dem weiteren Einwand, daß Mittellosigkeit an sich keinen Wiedereinsetzungsgrund bilde, konnte damit begegnet werden, daß es in diesem Fall auch keineswegs die Mittellosigkeit des Erfinders schlechthin gewesen sei, die ihn verhindert hatte, die fälligen Jahresgebühren zu bezahlen. Er hatte sich ja seinerzeit der Hilfe eines anderen vergewissert, und für ihn lag insofern ein unabwendbarer Zufall vor, als die plötzliche Erkrankung und der Vermögensverfall seines Geldgebers Ereignisse waren, die von ihm nicht beeinflußt werden konnten, also für ihn im Sinne des Gesetzes unabwendbar waren. Die Folgeerscheinungen dieser beiden Ereignisse waren erst behoben, als er einen neuen Geldgeber in der Firma gefunden hatte, die sein Patent zu übernehmen bereit war. (Entscheidung des Reichspatentamtes, Beschwerdeabteilung, Senat III, vom 21. August 1933. J. 37 397 IX/42c III a. B 233/33.) *Poschenrieder.* [GVE. 87.]

Zum Schiedsgerichtsverfahren. (Urteil des Reichsgerichts v. 18. November 1932 — 214, 32 VII.) Weigert sich eine mit der Ernennung eines Schiedsrichters betraute Person, an Stelle des ausscheidenden Schiedsmannes einen anderen zu ernennen, so ist dies endgültig und nicht zu widerrufen. Der Schiedsvertrag tritt gemäß § 1033 der Zivilprozeßordnung außer Kraft. [GVE. 77.]

Werbungskosten wissenschaftlicher Berufe. Der besondere berufliche Kleidungsaufwand ist mit dem Abzug der Ausgaben für die typische Berufskleidung (weiße Kittel usw.) abgegolten. Ein weiterer Abzug wegen der durch Ausübung des Berufes erfolgten Beschädigungen der sonstigen Kleidung ist nicht angängig. Ob sodann Kosten einer Studienreise als Werbungskosten oder als Sonderleistungen angerechnet werden können und welche Abgrenzung hierbei gegenüber der Lebenshaltung Platz greift, entscheidet der überwiegende Zweck. Ein allgemeines berufliches Interesse und planmäßige Besichtigungen einschlägiger Einrichtungen gelegentlich einer Erholungsreise genügen nicht. (Urteil des Reichsfinanzhofes vom 20. April 1933 — VI A 1200/32 —.) [GVE. 89.]

Zum Begriff des landwirtschaftlichen Nebenbetriebes. (Beschluß des Oberlandesgerichts Kiel v. 20. Februar 1933 — I W 79/33.) Wesentlich ist nur, daß ein mit der landwirtschaftlichen Ertragsgewinnung im Zusammenhange stehendes Gewerbe betrieben wird. Auch wenn diese Gewerbe allmählich

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN (Fortsetzung)

zum Hauptbetriebe geworden sind, bleiben sie landwirtschaftliche Nebengewerbe, so vor allem Molkereien, Mühlen, Brennereien, Ziegeleien. [GVE. 76.]

Studentenrechtliches. Der Reichsminister des Innern hat die Unterrichtsverwaltungen der Länder unter dem 29. August 1933 (Reichsministerialbl. S. 434) ersucht, in ihre Studentenrechtsverordnungen die Bestimmung aufzunehmen, daß nichtreichsangehörigen Studenten deutscher Abstammung und Muttersprache durch die Zugehörigkeit zur Deutschen Studentenschaft keinerlei Verpflichtungen auferlegt werden, die mit den Pflichten gegen das Land ihrer Staatsangehörigkeit unvereinbar sind, z. B. Teilnahme am Wehr- und Arbeitsdienst. [GVE. 85.]

Vertrieb von Dissertationen. (Urteil des Landgerichts Breslau v. 4. Februar 1933, 3. S. 814/32.) Der Verfasser hat kein Recht, zu verbieten, daß die Universität diejenigen Stücke der Dissertation, die er ihr pflichtmäßig für den Erwerb des Doktortitels ausgehändigt hat, gegen Entgelt veräußert. (§ 11 des Reichsgesetzes, betr. das Urheberrecht an Werken der Literatur und der Tonkunst, wird also demnach in diesem Falle nicht verletzt.) [GVE. 75.]

Bremische Medizinalverordnung vom 7. Juni 1933 (Gesetzbl. S. 195). Das neue Gesetz, durch das die Medizinalordnung vom 17. Dezember 1927 und die Ausführungsverordnung vom 6. Januar 1928 außer Kraft treten, regelt die Organisation des Landesgesundheitsamtes, die Tätigkeit der Gesundheitspolizei, der Medizinalpersonen und enthält Vorschriften über das Verhalten der Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte, Apotheker, Chemiker und sonstiger mit dem Gesundheitswesen in Beziehung stehender Personen. Über die **Chemiker** sind folgende Vorschriften getroffen:

§ 24. Staatlich geprüfte Nahrungsmittelchemiker und Handelschemiker, die im bremischen Staatsgebiet auf dem Gebiete des Gesundheitswesens beruflich tätig werden wollen, haben vor ihrer Vereidigung und vor Aufnahme ihrer Tätigkeit dem Landesgesundheitsamt ihre Befähigungsnachweise vorzulegen. Sie werden in das amtliche Verzeichnis der staatlich geprüften Nahrungsmittelchemiker eingetragen. Bei Aufgabe der Tätigkeit haben sie dem Landesgesundheitsamt hiervon zwecks Streichung in dem amtlichen Verzeichnis Mitteilung zu machen.

Für die Niederlassung und den Betrieb sind die vom Senat erlassenen Bestimmungen zu beachten. [GVE. 88.]

Zur Nahrungsmittelchemiker-Prüfung. Laut Erlaß d. Bad. Ministers d. Innern v. 22. August 1933 (Nr. 91 125) werden die zu Freiburg u. Heidelberg bestehenden Ausschüsse f. d. Hauptprüfung d. Nahrungsmittelchemiker aufgehoben. Bestehen bleibt nur d. Prüfungsausschuß a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. [GVE. 81.]

Übersicht über die Gesetzgebung des Deutschen Reiches auf dem Gebiete des Verkehrs mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen. Nach dem Stande vom 1. Oktober 1933. (R.-Gesundh.-Bl. 1933 Nr. 41.) Die Übersicht umfaßt auch das Rechtsmaterial, welches dieses Gebiet nur mittelbar berührt. [GVE. 90.]

Cyankali in gewerblichen Betrieben. Nach einem Runderlaß der Preuß. Minister d. Innern, für Wirtschaft und Arbeit sowie für Landwirtschaft, Domänen und Forsten vom 22. Juli 1933 (Ministerialbl. f. d. inn. Verw. II A, Sp. 355) sind die Gewerbeaufsichtsbeamten anzuweisen, allen Betrieben ihre besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, in denen Cyanalkalien für gewerbliche Zwecke benutzt werden. Dabei wird auf die von den Landesregierungen mit dem Reichsarbeitsministerium vereinbarten Richtlinien für den Betrieb von Cyanalkalien-Häutereien und das Merkblatt für den Umgang mit Cyanalkalien (RABl. 1928, Teil I, S. 279) verwiesen. Die dort in Ziff. 2 des Merkblattes und Ziff. 2 Abs. 2 sowie Ziff. 6 der Richtlinien vorgesehene Regelung für die Aufbewahrung von Cyanalkalien, für die Buchführung über Verbrauch und Bestand und für die unschädliche Beseitigung der Abwässer kann nicht nur für Häutereien, sondern für alle Cyanalkalien verwendenden Betriebe als Richtlinien für die zu ergreifenden Maßnahmen gelten. [GVE. 64.]

Schädlingsbekämpfung. Rundschreiben des Reichsministers für Ernährung und Landwirtschaft an die Landesregierungen, betreffend Gebrauch von Äthylenoxyd zur Schädlingsbekämpfung, vom 3. Juli 1933. (R.-Gesundh.-Bl. 1933, S. 765.) Das Hygienische Staatsinstitut Hamburg hat bei der Eignungsprüfung der Bewerber zum Gebrauch von Äthylenoxyd festgestellt, daß den Antragstellern zuweilen das Farbenunterscheidungsvermögen fehlt. Die Farbreaktionen bei der nach § 3 Nr. 6 der Verordnung über den Gebrauch von Äthylenoxyd zur Schädlingsbekämpfung vom 26. Februar 1932 (Reichsgesetzbl. I, S. 97)[1] vorgeschriebenen und durch mein obiges Schreiben erläuterten Gasrestprobe machen es aber erforderlich, daß die mit der Durchführung des Gasrestnachweises betrauten Personen die verschieden tiefen Farbtöne von rosa bis rot mit Sicherheit auseinanderhalten können. Ich ersuche daher ergebenst, Anweisung zu geben, daß die nach § 1 der Verordnung erforderliche Prüfung auf „geistige und körperliche Eignung" das Erfordernis in sich schließt, auch das Farbenunterscheidungsvermögen festzustellen. [GVE. 91.]

[1]) Vgl. diese Ztschr. 45, 559 [1932].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Prof. Dr. P. B. Rother, stellvertretender Direktor der Akademie für Technik und Vorstand des Chemie-Instituts, Mitbegründer der Ortsgruppe Chemnitz des Vereins deutscher Chemiker, feierte am 1. Oktober sein 25jähriges Jubiläum.

Ernannt: Dr. F. Micheel, Priv.-Doz. an der Universität Göttingen, zum Leiter der organischen Abteilung im Allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium. — Dr. E. Zintl, planmäßiger a. o. Prof. und Vorstand der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br., zum o. Prof. für Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt.

Prof. Dr. E. Schrödinger, Ordinarius für Physik an der Universität Berlin, hat einen Ruf an die Universität Oxford erhalten.

Dr. F. Ebert, Priv.-Doz. an der Technischen Hochschule Breslau, wurde beauftragt, das Gebiet der „Röntgenkunde" in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Auf Grund des Gesetzes zur Wiederherstellung des Berufsbeamtentums ist die Lehrbefugnis entzogen worden dem Hon.-Prof. für wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule Dresden, Dr. E. Goldberg, dem Priv.-Doz. für Chemie an der Universität Heidelberg Dr. R. Lemberg, dem nichtplanmäßigen a. o. Prof. für Chemie an der Universität Leipzig Dr. C. Drucker.

Gestorben: Dr. R. Claus, Goch, Nahrungsmittelchemiker am staatl. chemischen Untersuchungsamt zu Kleve, am 18. Oktober im Alter von 58 Jahren.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Nachahmenswerte Hilfe für stellungslose Akademiker[1]).

Am Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität **Göttingen** — Direktor Prof. Dr. V. M. Goldschmidt — können ein bis zwei Arbeitsplätze für stellungslose promovierte Chemiker (Anorganiker oder Analytiker) kostenlos zur Verfügung gestellt werden. Bewerbungen werden über die Vereins-Geschäftsstelle erbeten.

Im Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der Universität **Halle** — Direktor Prof. Dr. Roemer — können bis zu drei Arbeitsplätze zur Verfügung gestellt werden.

Das Physikalisch-chemische Institut der Universität **Marburg** — Direktor Prof. Dr. A. Thiel — stellt zwei Plätze für Chemiker zur Verfügung, die den vorgeschriebenen Ausweis der Akademischen Selbsthilfe vorlegen können. Bedingungen auf Anfrage.

[1]) Vgl. diese Ztschr. 46, 495, 556, 581, 626, 658, 674 [1933].

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. W. Foerst, 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.