

Hierzu werden 2 g feingepulverter Desmin von Beruffjord von nachstehender Zusammensetzung:

SiO ₂	58,41%
Al ₂ O ₃	14,81%
CaO	8,28%
Na ₂ O	0,10%
K ₂ O	1,27%
H ₂ O	17,28%
	100,15%

mit 50 ccm der n_{10} -Lösung verschiedener Salze versetzt und der Bestrahlung durch Röntgenlicht eine Stunde lang ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem offenen Becherglas, das auf einer Bleiplatte aufgestellt war. Der Abstand zwischen Antikathode und Flüssigkeitsspiegel betrug etwa 25 cm. Die Lösung wurde abfiltriert und das Calcium gravimetrisch bestimmt. Das Ergebnis war überraschend: Es gelang nämlich, auf diese Art Metalle in den Desmin einzuführen, mit deren Salzlösungen sonst keine Austauschreaktion⁵⁾ stattfindet. Ein Blindversuch, bei dem Desmin im Wasser der Bestrahlung ausgesetzt wurde, ergab keine Veränderung des Minerals.

⁵⁾ loc. cit.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 21. Mai 1928,

gemeinsam mit dem Nordbayerischen Bezirksverein im Verein deutscher Chemiker.

Vorsitz: R. Pummerer.

L. Kalb, München: „Über den gegenwärtigen Stand der Ligninforschung.“ (Referat fehlt.)

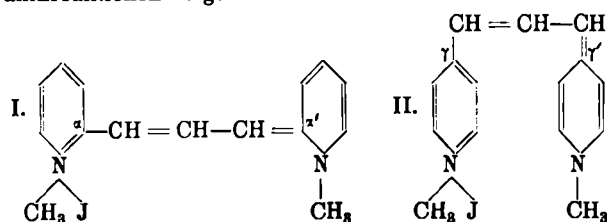
Sitzung am 22. Juni 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

E. Rosenhauer (mit F. Barlet): „Über Carbocyanine der Pyridinreihe.“

Vortr. berichtet über die Synthese der bis jetzt noch unbekannten Carbopyridincyanine. Es wurde im Prinzip nach dem Höchster Patent (D.R.P. 172 118, Kl. 22e; Friedl. VIII, 533) für die Gewinnung von Carbochinocyaninen verfahren, nach dem 2 Mol. α -(γ -Methylchinolinjodalkylat in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd (Chloroform, Bromoform, Jodoform) bei Gegenwart von 1 Mol. alkoholischer Kalilauge einige Stunden zum Sieden erhitzt werden. Bei der Darstellung der Carbopyridincyanine muß diese Vorschrift abgeändert werden. Man arbeitet in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß an alkoholischem Kali und Chloroform und führt die stürmische Reaktion durch starkes Erhitzen auf dem Drahtnetz während einiger Minuten zu Ende. (Das in neuerer Zeit von W. König angegebene Verfahren zur Darstellung von Carbocyaninen¹⁾ aus α -(γ -Methylcyclammoniumjodiden und Orthoameisenester, das sonst sehr gute Ausbeuten liefert, führte auch hier zum Ziel, doch sind die Ausbeuten sehr schlecht.)

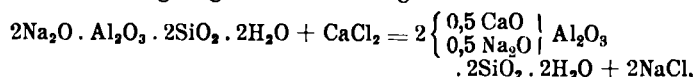
Man erhält so aus α -Picolinjodmethylat das in schönen stahlblauen Nadeln kristallisierende N,N'-Dimethyl- α,α' -carbopyridincyaninjodid (I), das mit fuchsinroter Farbe in Lösung geht und alle charakteristischen Cyaninreaktionen zeigt.



¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3293; 57, 684; Journ. prakt. Chem. 109, 326.

Zur Kontrolle über den Verlauf der Reaktion wurden einige Bodenkörper analysiert, die den erfolgten Basenaustausch bestätigt haben. Auch der Einfluß der Bestrahlungszeit wurde untersucht, aber eine nennenswerte Zunahme an CaO konnte trotz Erhöhung der Bestrahlungszeit nicht festgestellt werden; es scheint also, daß die Reaktion ganz plötzlich vor sich geht und nach erfolgter Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Salzlösung und Desmin eintritt. Man hat hier zweifelsohne ebenfalls mit einer zerstörenden Wirksamkeit bewegter Elektronen auf komplizierte Moleküle zu tun.

Während ein gewöhnlicher Basenaustausch zwischen Zeolith und Salzlösung folgendermaßen dargestellt werden kann:



wodurch ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, so wird der Basenaustausch durch Einwirkung von Röntgenstrahlen wahrscheinlich durch Bombardement bewirkt, zumal in das Zeolithskelett Metalle hineinwandern, die sonst von ihm nicht aufgenommen werden. Das Gesetz der Massenwirkung kommt dabei wahrscheinlich nicht in Betracht. Vielleicht wird es P. Günther möglich sein, gelegentlich solche Basenaustauschversuche aufzunehmen, da ich mich heute mit Problemen ganz anderer Natur beschäftigt.

Aus γ -Picolinjodmethylat läßt sich ebenso glatt das N,N'-Dimethyl- γ,γ' -carbopyridincyaninjodid (II) gewinnen, das in prächtigen grünblauen Prismen kristallisiert; die Lösungsfarbe ist blau. Auch diese Verbindung hat die typischen Cyanineigenschaften.

Die Darstellung von α,γ -Carbopyridincyaninen wurde ebenfalls versucht. Symmetrisches Collidinjodmethylat lieferte ein Farbstoffgemenge, aus dem zwei kristallisierte Cyanine (Lösungsfarbe rotviolett bzw. violett) isoliert werden konnten. Die nähere Untersuchung und Konstitutionsaufklärung dieser Collidincyanine ist im Gange. —

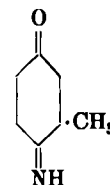
G. Scheibe: „Übergänge zwischen verschiedenen Bindungsarten auf Grund der Lichtabsorption im gelösten und kondensierten Zustand.“ (Referat s. Ztschr. angew. Chem. 1928, Seite 884.)

Sitzung am 23. November 1928.

Vorsitz: R. Pummerer.

F. Henrich: „Über Chinonmonimine.“

Vortr. demonstrierte an der Hand einer Reihe von Versuchen Darstellung und Eigenschaften von Chinonmoniminen. Er zeigt, daß das einfachste Chinonmonimin in einer Lösung von gut getrocknetem Äther einige Tage lang beständig ist. Bei Versuchen aber, es in festem Zustand darzustellen, zersetzt es sich sehr bald. Eines seiner Homologen ist dagegen auch in



festem Zustand so beständig, daß es umkristallisiert mehrere Tage lang unverändert aufbewahrt werden kann. Eine ähnliche, z. T. noch größere Beständigkeit zeigen Chinonmonimine aus Monaminen des Orcinmonomethyläthers, die zudem eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit besitzen. —

A. Rieche: „Methyläthylperoxyd und refraktometrische Untersuchungen an Alkylperoxyden.“ (Versuche mit F. Hitz.)

Methyläthylperoxyd $\text{CH}_3 \cdot \text{OO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wird durch Methylieren von Monoäthylhydroperoxyd mit Dimethylsulfat als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 40° und spez. Gewicht 0,8337 bei 17° erhalten. Es explodiert im flüssigen wie im dampfförmigen Zustand auf Stoß und beim Erhitzen. Wie die anderen Alkylperoxyde, zeigt es auffallend geringe Oxydationswirkungen. Mit allen seinen Eigenschaften steht es zwischen Dimethylperoxyd²⁾ und Diäthylperoxyd³⁾.

²⁾ Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 951.

³⁾ Bayer u. Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3387.

Die refraktometrische Untersuchung der drei Alkylperoxyde ergab hohe Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion, die höher liegen als die beim Hydroperoxyd von Brühl gefundenen.

	Refr. O ₂ Nap	Disp. O ₂ A ₂ -H ₂
Dimethylperoxyd . . .	3,965	0,092
Methyläthylperoxyd . .	4,035	0,095
Diäthylperoxyd	4,045	0,096
Hydroperoxyd	3,717	0,055
O ₂ -Molekül flüss. . . .	3,964	0,069

Die Molekularrefraktion der Peroxydbrücke ist fast gleich der des molekularen Sauerstoffs. Votr. glaubt, daß die Formulierung $R-O \equiv O-R$ die Bindungsverhältnisse besser zum Ausdruck bringt als die bisher meistens gebrauchte $R-O-O-R$. Die Verhältnisse sollen noch besonders an Monoalkylperoxyden studiert werden. —

Sitzung am 10. Dezember 1928,
gemeinsam mit dem Nordbayerischen Bezirksverein im Verein deutscher Chemiker.

Vorsitz: R. Pummerer.

K. Noack, Botan. Institut, Erlangen: „*Untersuchungen zur Frage der Rauchgasschäden*“^(*).

Sitzung am 20. Dezember 1928.

Vorsitz: R. Pummerer und G. Scheibe.

G. Scheibe: „*Über die Berechnung des Abscheidungs-potentials der Halogenionen in wässriger Lösung aus ihrem Absorptionsspektrum im Ultraviolett*.“

Wie in einem Vortrag auf der Bunsentagung München 1928^{*)} gezeigt wurde, kann man die Absorptionsspektren der Halogenionen in wässriger Lösung als Elektronenaffinitätspektren deuten^{*)}. Die Zerlegung in Atom und Elektron durch das Licht kann in Parallele gesetzt werden zu der Zerlegung, die Halogenionen bei der Elektrolyse erleiden. Unter Berücksichtigung der Lösungswärme des Atoms und des Moleküls der Halogene, ferner der Dissoziationsarbeit ihrer Moleküle berechnet sich für die Differenz der Abscheidungsspannungen von Cl, Br bzw. J 0,26 bzw. 0,54 Volt, während das Experiment 0,28 bzw. 0,54 Volt ergibt. Auch der Temperaturkoeffizient des Potentials steht in Einklang mit dem der Absorption. —

R. Pummerer (gemeinsam mit Frzj. Mann): „*Maßanalytische Untersuchungen an Sol- und Gel-Kautschuk aus verschiedenen Kautschuksorten*.“

Nach dem vom Verfasser bereits beschriebenen Fraktionierungsverfahren wurden vier verschiedene Kautschuksorten, nämlich Smoked sheet, Crêpe, Totalkautschuk aus Alkali gereinigtem, mit Ammoniak konserviertem Latex und aus alkaligereinigtem Revertex S in Sol- und Gel-Kautschuk zerlegt. Vom Solkautschuk wurde jeweils die Fraktion 2 mit dem betreffenden umgefällten Gelkautschuk der gleichen Herkunft maßanalytisch verglichen. Es wurde die Jodzahl nach der Wijschen Methode und auch die Sauerstoffzahl nach Prileshajew bestimmt. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen der Jodzahl vom Mittelwert betragen nicht mehr als $\pm 0,3\%$, wenn man in Chloroform mit $\frac{1}{5}$ n-Chlorjodlösung arbeitet und vor der Titration mit festem, gepulvertem Jodkalium 5–10 Minuten stehen läßt.

Die vier zusammengehörigen Paare von Sol- und Gelkautschuk zeigen in jedem Fall, daß der Titer des Solkautschuks niedriger liegt als der des Gelkautschuks. Am geringsten sind die Unterschiede bei Smoked-sheet, einer Kautschuksorte, die durch den Räucherprozeß offenbar stärker homogenisiert ist als die anderen. Die Übereinstimmung des Titers bei den anderen drei Kautschuken ist eine weitgehende. Unter 100% versteht Votr. denjenigen Titer, der sich ergibt, wenn auf eine C₈H₈-Gruppe ein Molekül Jod, bzw. ein Atom Sauerstoff aufgenommen werden. Die erhaltenen Mittelwerte für Smoked,

Crêpe, Latex und Revertex S sind die folgenden: 1. Jodzahlen. Gelkautschuke: 102,5; 110,3; 108,6; 110,3. Die Solkautschuke liegen bei den ersten beiden um 98%, bei den Latexpräparaten bei 100. 2. Benzopersäurezahlen. Gelkautschuke: 95; 98; 100,5; 98,5. Die Solkautschukwerte liegen mehrere (3–7) Prozente tiefer. Wenn man die nach der Thiosulfat-Titration aufgetretene Säure bestimmt und in solcher Weise mit der Jodzahl kombiniert, daß auf zwei Moleküle Säure ein Molekül Jod von der gefundenen Jodzahl abgezogen wird, dann erhält man in allen acht Fällen ziemlich genau dieselben Prozente an Jodzahl wie für Benzopersäure. Die möglichen Erklärungen für dieses merkwürdige Zusammentreffen werden diskutiert, ebenso die Bedeutung der maßanalytischen Befunde für die Konstitutionsfrage des Kautschuks. Die Solkautschuke enthalten zweifellos etwas mehr cyclisierte Anteile als die Gelkautschuke. Bei der Alkalireinigung verschwinden keine Doppelbindungen.

Zum Schluß nimmt Votr. Stellung gegen eine Kritik, die Staudinger im Dezember-Heft der Berichte gegen die Methode der Molekulargewichtsbestimmung des Kautschuks in Campher sowie in Menthol gerichtet hat. Die Angaben von Staudinger und seinen Mitarbeitern, wonach der aus Kautschuk-Campher-Schmelzen im Hochvakuum absublimierte Campher durch Zerfallsprodukte verunreinigt sein soll, konnten nicht bestätigt werden. Wenn man nach Angabe des Vortragenden Schmelzen von reinem Kautschuk in reinem Campher (Schimmel & Co.) herstellt, sublimiert daraus auch bei 0,01 mm völlig reiner Campher ab. Die Mentholversuche von Staudinger und Bondy leiden wohl etwas unter der Verwendung des für Präzisionsversuche nicht besonders geeigneten Totalkautschuks und sollen nachgeprüft werden. So große Kristallisationsverzögerungen wie diese Autoren haben Pummerer und Gündel nie beobachtet. Aus den Messungen von Staudinger und Bondy am Kautschuk selbst geht nicht hervor, daß die Verzögerung der Kristallisation einen entscheidenden Einfluß im Staudingerschen Sinn ausübt. Die 3,5%ige Lösung (Verzögerung 25 Minuten, Molgewicht 980) sollte nach ihm viel höhere Molgewichts-Werte geben als die 3,9%ige (Verzögerung eine Stunde, Molgew. 1110).

F. Henrich: „*Über Chinonmonimine*.“

In Gemeinschaft mit O. Fleischmann hat Votr. die Mononitroderivate des Kresorcin-monomethyläthers dargestellt und deren Reduktionsprodukte nach den Angaben von Willstätter in Chinonmonimine verwandelt. So wurde auch ein o-Chinonmonimid erhalten, das sich wieder als so beständig erwies, daß man es isolieren und untersuchen konnte. Die Arbeiten über Chinonmonimine werden fortgesetzt. —

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

Zehnte Glastechnische Tagung, Berlin, 15. bis 17. November 1928.

Vorsitzender: Dr. von Vopelius.

Dr.-Ing. H. Maurach, Frankfurt a. M.: *Geschäftsbericht*.

Während auf der einen Seite eine Verbesserung der Glastechnik vor sich geht, hat auf der anderen Seite mit Hilfe der Glasindustrie eine stetige Neuorientierung unserer Ingenieurtechnik zu erfolgen. Die Tätigkeit der glastechnischen Gesellschaft bewegt sich dabei im Verkehr mit den Glashütten in zwei Richtungen:

Einmal unterstützte die DGG. veraltete Unternehmungen, die dem Tempo des technischen Fortschritts nicht gewachsen sind. Dann aber widmet sie ihre Sorgfalt jenen Betrieben, die den Physiker, Chemiker und Ingenieur stets als treibende Kraft gewertet haben.

Der technische Fortschritt eines Industriezweiges wird durch die auf diesem Gebiet erteilten Patente widerspiegelt. Für die Glastechnik kommen die Klassen 32a und 32b in Frage, und hier hielt sich die Zahl der eingereichten und erteilten Patente im Verhältnis zu den anderen Klassen vor dem Kriege in mäßigen Grenzen. Nach dem Kriege zeigt sich hier ein starkes Ansteigen. Vor dem Kriege und auch teilweise kurz nach dem Kriege waren es wenige und große Erfindungen, die zum Beispiel mit den Namen Owens, Danner, Colburn, Fourcault, Westlake u. a. m. verknüpft sind. Nach dem Kriege treten aber in auffallender Weise viele und kleine Erfindungen auf. Bedauerlich für die deutsche Glasindustrie ist das Vorherrschen der ausländischen Patentinhaber, die

^(*) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

^{*)} Ztschr. Elektrochem. 39, 501.

^{*)} Näheres s. J. Franck u. G. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. 139, 22 [1928].