

das Schema der neuen Quantenmechanik einordnen. Wie in der klassischen Mechanik findet sich auch in der neuen Wellenmechanik die Beziehung, daß das Produkt aus Druck mal Volumen proportional der Energie ist. An einem durchgerechneten Beispiel zeigt Votr. die interessante Tatsache, daß die Amplituden der Wellen auf den Druck keinen Einfluß haben, wie es überhaupt scheint, daß die Amplituden der Eigenschwingungen, die schon so viele Schwierigkeiten verursacht haben, zur Abschaffung verurteilt sind: —

Dr. E. Lau, Berlin: „Über Schichtbildung und die verschiedenen Spektren des Wasserstoffs.“

Zusammen mit O. Reichenheim konnte Votr. zeigen, daß innerhalb des Entladungsrohrs nicht immer gleichmäßiges Leuchten von Gasen auftritt, sondern häufig eine weniger bekannte Punktschichtung zu beobachten ist. Bei der Wasserstoffentladung treten beide Formen auf. Wird in einem Entladungsrohr nach Wood Wasserstoff unter einem Druck von  $\frac{1}{2}$  mm zur Entladung gebracht, dann treten auf der anodischen Seite Schichten auf. Aus der Theorie der Gasentladung nimmt man das Auftreten negativer Ionen an. Die Beobachtungen des Votr., bei denen an das Gasentladungsrohr ein weiteres Glasrohr angeschmolzen war, in welches man verschiedene Metalle bringen kann, sind ein Beweis für diese Anschauung. Nimmt man verschiedene Metalle, dann erhält man verschiedene Schichtenbildung, die ein Maß der katalytischen Wirkung ist, welche, wie schon Langmuir annahm, mit der Absorption in Zusammenhang steht. Votr. konnte zeigen, daß Kohle die größte katalytische Wirkung hat. Man könnte nun annehmen, daß diese in dem Zusammentritt von 2 H zu einem Wasserstoffmolekül besteht, der Vorgang ist aber nicht so einfach. Das gebildete Molekül kann kein Ion sein, ob es aber wirklich das Molekül  $H_2$  ist oder nach den Vermutungen von Kallmann vielleicht  $H_3$ , ist noch unentschieden. Aufnahmen der positiven Säule in der Nähe der Kathode zeigen einen blauen Saum, der nach spektroskopischen Aufnahmen das Kontinuum des Wasserstoffs darstellt. Man kann die drei Spektren des Wasserstoffs, das Kontinuum, die Balmerreihe und das Linienspektrum, getrennt erhalten. Wenn man die Stromstärken ändert, verschieben sich die Intensitäten der drei verschiedenen Spektren. Es scheint ein Dissoziationsspektrum vorzuliegen. Wahrscheinlich handelt es sich um  $H_3$ .

## Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 5. Juli 1929.

Vorsitz: R. Pummerer.

A. Rieche: „Über Alkylperoxyde.“

Das Ziel, welches sich Votr. gesteckt hatte, nämlich die Darstellung der noch nicht bekannten, einfachen Alkylperoxyde, ist nunmehr erreicht. Nachdem schon früher über das Dimethylperoxyd<sup>1)</sup> und das Methyläthylperoxyd<sup>2)</sup> berichtet werden konnte, ist es mit F. Hitz gelungen, das einfachste aller Alkylperoxyde, das Monomethylhydroperoxyd,  $CH_3OOH$ , durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Hydroperoxyd und Extraktion mit Äther darzustellen. Es ist eine sehr explosive Flüssigkeit vom Siedepunkt  $38^\circ$  bei 65 mm,  $d_{4^{15}} = 0,997$  und  $n_{D^{15}} = 1,36408$ . Es riecht furchtbar stechend und erzeugt auf der Haut tiefe Brandwunden. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt es stürmisch. Das dabei entstehende Gas ist überraschenderweise fast reiner Wasserstoff. Außerdem bildet sich in erster Linie Ameisensäure.

Auch die Reinheit des Monoäthylhydroperoxyds (Baeyer) konnte bis fast zur Vollkommenheit getrieben werden. Auch dieses zerfällt mit Alkali in geringem Maße unter Gasentwicklung. Votr. will über die quantitativen Verhältnisse beim Zerfall der Monoalkylperoxyde und seinen Reaktionsmechanismus erst berichten, wenn seine Untersuchungen abgeschlossen sind.

Die bisher nur für die einfachen Aldehyde bekannte Bindung an Hydroperoxyd zu Dioxy-dialkylperoxyden wandte Votr. auf höhere Aldehyde an. So erhielt er Dioxy-dihexylperoxyd  $C_6H_{13} \cdot CHOH \cdot OO \cdot CHOH \cdot C_6H_{13}$  als schön kristallisierenden Körper und o-Dichlorphenyl-dioxydimethylperoxyd  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot OO \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , ebenfalls kristallin. Die Reaktion scheint allgemeiner Anwendbarkeit fähig zu sein. Diese Peroxyde geben mit warmen verdünnten Alkalien quantitativ Aldehyd und Hydroperoxyd zurück.

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 951.

<sup>2)</sup> Ebenda 62, 218.

Eine ganz neue Gruppe von Peroxyden konnte durch Einwirkung von Monoalkylperoxyden auf Aldehyde erhalten werden. Es bilden sich Mono-oxy-dialkylperoxyde. Votr. beschreibt Mono-oxy-heptyl-äthylperoxyd und das besonders interessante Mono-oxy-dimethylperoxyd:  $CH_3 \cdot OO \cdot CH_2OH$ . Diese Verbindung steht in der Mitte zwischen dem Dioxy-dimethylperoxyd<sup>3)</sup> und dem Dimethylperoxyd. Der Körper liefert mit Alkalien schon bei Zimmertemperatur Wasserstoff.

Die Untersuchung der Ultraviolettabsorption des Hydroperoxyds und der Alkylperoxyde mit Dr. E. Lederle ergab eine starke Absorption zwischen 2100 und 3000 Å. Vom Dimethylperoxyd rückt die Absorption über Methyläthyl-, Diäthyl-, Monomethyl- und Monoäthylperoxyd zum Hydroperoxyd nach längeren Wellen. Trotzdem man deutlich zwei Gruppen von Banden unterscheiden kann, nämlich die der Dialkylperoxyde einerseits und der Monoalkylperoxyde wie des Hydroperoxyds andererseits, ist nicht anzunehmen, daß in der Anordnung der Elektronen prinzipielle Unterschiede bestehen, wie auch die refraktometrische Untersuchung ergab. Doch geht auch aus der Absorption hervor, daß die Peroxyde nicht  $R-O-O-R$  formuliert werden dürfen. Durch Messung in überschüssigem Alkali ließ sich das bisher noch nicht sicher nachgewiesene Ion  $(O_2)^=$  und das noch nicht bekannte Ion  $(ROO)^-$  sichtbar machen. Bei Anwendung von KOH und NaOH war die Absorption genau die gleiche. Die Absorption der Ionen ist im Vergleich zu der der Peroxyde selbst noch weiter nach längeren Wellen verschoben. Eine eingehende optische Untersuchung weiterer Körper mit Peroxydbindung ist im Gange. —

R. Scholder und C. F. Linström: „Über die Oxydation von Oxalaten der Alkalien und der zweiwertigen Metalle durch Bakterien.“

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß der Titer von  $n_{100} \cdot Na_2C_2O_4$ -Lösungen in relativ kurzer Zeit stark abnimmt. Weiterhin wurde gefunden, daß in Wasser aufgeschlämmtes Bariumoxalat nach acht Monaten deutlich carbonathaltig war.

Die zur Aufklärung dieser beiden Beobachtungen angestellten Versuche ergaben, daß die Oxydation, die im Falle des Natriumoxalats nach der Gleichung  $Na_2C_2O_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2NaHCO_3$  verläuft, durch Bakterien bewirkt wird, die aus der Luft in das destillierte Wasser gelangen. Die angegebene Reaktionsgleichung wurde quantitativ nachgewiesen. Sterilisierte Lösungen oder solche unter  $N_2$  bzw.  $CO_2$  zeigten auch im Verlauf von zwei bis drei Monaten keine Abnahme des Titers, während der Titer nicht sterilisierter Lösungen von  $n_{100} \cdot Na_2C_2O_4$  im Verlauf von drei Monaten um 16 bis 92% zurückging.

Von den zweiwertigen Metallen wurden die schwerlöslichen Oxalate von Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn, Co, Ni, Cu untersucht. Sämtliche Oxalate, mit Ausnahme von Cu und Hg, zeigten, nachdem sie sieben bis neun Monate unter destilliertem Wasser aufbewahrt waren, einen Gehalt an  $CO_2$ , der maximal 0,58% betrug. Nickeloxalat enthielt nur bei einer Versuchsreihe  $CO_2$ , und zwar nur 0,04%. Silberoxalat blieb, wie zu erwarten, carbonatfrei. Eine Beziehung zwischen Löslichkeit der Oxalate und ihrem mehr oder weniger starken  $CO_2$ -Gehalt konnte nicht nachgewiesen werden. Sterilisierte Aufschlämmungen zeigten auch hier keinerlei Veränderungen. Die Versuche wurden im Dunkeln durchgeführt.

Um die Änderung des Titers von  $n_{100} \cdot Na_2C_2O_4$  zu verhindern, genügt der Zusatz von 50 mg  $HgCl_2$  pro Liter. Nach E. S. Hopkins<sup>4)</sup>, der die Abnahme des Titers von  $n_{100} \cdot Na_2C_2O_4$ -Lösung ebenfalls beobachtete, hält der Titer dieser Lösung nach Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1:4 pro Liter. Diese Angabe konnte von uns für dunkel gehaltene Lösungen bestätigt werden.

## Reichsverband

### Deutscher Dachpappenfabrikanten E. V.

Der Reichsverband Deutscher Dachpappenfabrikanten E. V. hielt am 7. Juni 1929 in Zoppot-Danzig, Kurhaus, seine 28. ordentliche Hauptversammlung ab. Als nächster Tagungsort für die Herbsthauptversammlung wurde Berlin bestimmt. Der Verband nahm eine Beteiligung an der großen Berliner Bauausstellung 1931 in Aussicht. Direktor Fuld von der Firma A.-G. Joh.

<sup>3)</sup> Wieland, Liebigs Ann. 431, 371.

<sup>4)</sup> Chem. Ztrbl. 1923, II, 1202.