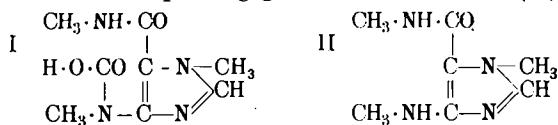
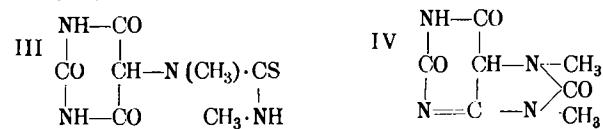


Purine.

H. Biltz und Mitarbeiter⁴¹⁵⁾ können zeigen, daß die alkalische Spaltung des Kaffeins durch Kaffeidincarbonsäure I an der 1,2-Stelle erfolgt. Durch Kohlensäureabspaltung geht aus I Kaffeidin (II) hervor.



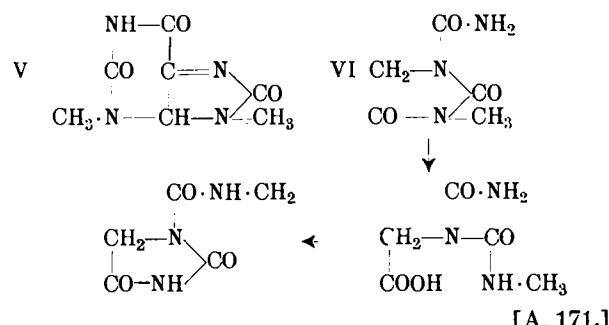
Einwirkung von Jod auf 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure (III) ergibt 7,9-Dimethyl-3,4-isoharnsäure (IV)⁴¹⁶⁾.



⁴¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1409; Chem. Ztbl. 28, II, 565.

⁴¹⁶⁾ LIEBIGS Ann. 457, 103 ff.; Chem. Ztbl. 27, II, 1842 ff.

Ferner gelingt der Aufbau der 3,9-Dimethyl-4,5,7-isoharnsäure (V) aus 3,9-Dimethylharnsäure über mehrere Zwischenstufen. Der Abbau der 3,9-Dimethylharnsäure liefert als Endprodukt (VI) 1-Carbamyl-3-methylhydantoin, für dessen Isomerisierung folgendes Schema aufgestellt wird:



[A. 171.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Mitteldeutschen Chemiedozenten.

Jena, 26. Oktober 1929.

Es wurden die folgenden Vorträge gehalten:

M. Dolch, Halle: „Kryohydratische Schnellmethode zur Wasserbestimmung.“ —

B. Rassow, Leipzig: „Über die Konstitution der Viscose.“ (Nach Versuchen von Dr. Walter Ahnelt.)

Zusammenfassung. 1. Cellulosexanthogenate geben selektive Absorptionsspektren ähnlich wie Äthylxanthogenat und Triethiocarbonat.

2. Das Lichtabsorptionsvermögen der Viscose nimmt mit zunehmender Reifedauer ab. Hauptsächlich wird das selektive Spektrum in der Gegend der Schwingungszahl 3300 kleiner. Dies Verhalten erklären wir durch Aufrichtung der C=S-Gruppe infolge der Anlagerung von H₂O oder NaOH. Die Anlagerung von NaOH findet nicht, wie bisher meist angenommen wurde, an dem Celluloserest statt.

3. NaOH ist ionisiert und lagert sich daher schneller an als H₂O. Daher schnellere Lösung der Viscose in NaOH als in H₂O.

4. Der Zerfall des Natriumsalzes der Cellulose-Xanthogenäure wird durch NaOH verlangsamt, weil die elektrolytische Dissoziation zurückgedrängt wird. — Freie Cellulose-Xanthogenäure ist viel unbeständiger als das Natriumsalz: Rückbildung der Cellulose durch starke Säuren (Kunstseide).

5. Nach Anlagerung von NaOH verhält sich das Cellulosexanthogenat wie das Salz einer zwei-basischen Säure. Der Dissoziationsgrad der beiden Stufen ist verschieden; schwache Säuren tauschen nur das Na der ersten Stufe aus: Fällung des Natriumsalzes der zweiten Stufe und wahrscheinlich Anhydrisierung, da die ausfallende gereinigte Viscose nach dem erneuten Lösen ein starkes selektives Absorptionsspektrum aufweist.

6. Durch Fällung mit starkem Alkohol werden aus Viscose Xanthogenat-Salzgemische abgeschieden.

7. Die Veränderung des Spektrums der Viscose beweist, daß schon mit dem Lösen chemische Änderungen eintreten und nicht erst in der optimalen Reifungszeit.

8. Die kolloidalen Veränderungen stehen mit den chemischen in ursächlichem Zusammenhang.

9. Durch die Anlagerung von NaOH an das Cellulosexanthogenat wird in Laugen bis zu 8% NaOH die Reifungszeit verlängert. Laugen höherer Konzentration verkürzen sie wiederum, da sie dehydratisierend wirken.

10. Reines Natriumhydroxyd verdünnt sich in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre bis auf 8% NaOH.

11. Salzlösungen fällen Viscose einerseits durch Dehydratisierung, andererseits um so stärker, je stärker sauer sie reagieren. —

C. Weygand, Leipzig: „Elektrische Doppelbrechung organischer Flüssigkeiten.“ —

A. Lottermoser, Dresden: „Ultramikroskopische Studien über die Wanderungsgeschwindigkeit disperter Teilchen und ihre Beeinflussung durch indifferenten Substanzen und Elektrolyte“ (nach Versuchen von Dipl.-Ing. Riedel).

An der Grenzfläche zweier Phasen bildet sich in der Regel eine Potentialdifferenz aus, deren Sinn sich nach der Cohnschen Ladungsregel richtet, so daß die Phase mit höheren Dielektrizitätskonstanten sich gegen die andere positiv auflädt. Es ist demnach nicht merkwürdig, daß meistens andere Phasen sich gegen Wasser negativ aufladen. Diese Ladung kann aber nach den von Perrin gefundenen Gesetzen der Kontakt-elektrisierung durch Elektrolyte, also Ionen-Wirkung, starke Änderung, ja Umladung erfahren.

Die Messung dieser Ladung kann an einer frei beweglichen dispersen Phase durch Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit derselben in einem von außen angelegten Potentialgefälle entweder makroskopisch durch Messung der Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen dispersem System und Dispersionsmittel oder ultramikroskopisch durch Verfolg der Bewegung eines Teilchens im Potentialgefälle geschehen. Wir wählten den letzteren Weg und arbeiteten mit Gleichstrom. Dabei muß die Ladung der Glaswand der Beobachtungsküvette, die ebenfalls negativ ist, mit berücksichtigt werden. Dies geschieht nach einer Gleichung von von Smoluchowski¹⁾.

Die Untersuchungen wurden an einem Chromsol durchgeführt, dessen Teilchen mit einer linearen Ausdehnung von 140 $\mu\mu$ meist positiv, in anderen Fällen aber auch negativ geladen waren. Über die Darstellung desselben und die mit derselben in Beziehung stehende Ladung wird an anderer Stelle berichtet werden. Das Sol war sehr rein und besaß eine spez. Leitfähigkeit von $4,62 \cdot 10^{-6}$ rez. Ω gegenüber $3,21 \cdot 10^{-6}$ rez. Ω für das verwendete Leitfähigkeitswasser.

1 a. Setzt man zu je 20 cm³ eines negativen Chromsols 2, 8, 20, 40 bzw. 80 Tropfen eines käuflichen Formalins, so wird mit steigendem Zusatz das Chromsol umgeladen, das ξ erreicht ein positives Maximum, nimmt dann ab und strebt asymptotisch einem Grenzwerte zu. Auch das ξ der Glaswand wird noch positiv umgeladen und erreicht einen Grenzwert.

1 b. Bei Zusatz von steigenden Formalinn Mengen zu immer derselben Solmenge von 20 cm³ wird sowohl das negative Potential der Chromteilchen als das der Wand vermindert, es tritt aber keine Umladung ein. Man kann von einer Gewöhnung der Grenzfläche an den Zusatz sprechen. Mit dem größten Zusatz geht im Falle a wie b Fällung des Chroms Hand in Hand.

2. Leitet man Sauerstoff durch ein positives Chromsol, so nimmt die Ladung ab, bis Flockung eintritt. Ein negatives Sol wird durch O₂ noch negativer. Die negative Ladung der Glaswand nimmt durch O₂ ab.

3. Setzt man zu immer neuen Mengen eines positiven Chromsols steigende Mengen NaOH, so tritt schnell Umladung des Chromsols ein, die Kurve erreicht ein Maximum und fällt

¹⁾ Siehe z. B. Kruyt und van Arkel, Kolloid-Ztschr. 32, 91 [1923].

dann wieder bis zu einem negativen, asymptotisch erreichten Grenzwerte unter Flockung des Soles ab. Auch das negative Potential der Glaswand wird nach anfänglicher Konstanz bis zu einem Maximum erhöht und fällt dann bis zu einem Grenzwerte.

Nur OH-Ionen sind imstande, irgendwelche Teilchen bis zu einem höheren negativen Werte aufzuladen, als das Eigenpotential (siehe später) derselben beträgt.

4 a. Bei steigenden Salzsäurezusätzen zu immer neuen Mengen des positiven Chromsols bleibt die Ladung der Teilchen wesentlich konstant, die negative Wandladung wird vermindert und schließlich umgeladen.

4 b. Bei steigendem Salzsäurezusatz zu derselben Solmenge nimmt sowohl die positive Teilchenladung als die negative Wandladung bis zu einem Grenzwert ab, Umladung tritt aber nicht ein.

5. K_2SO_4 und Kaliumcitrat, in steigenden Mengen immer frischem positiven Sol zugesetzt, entladen um so schneller, je höherwertig das Anion ist, laden dann bis zu einem negativen Maximum derselben Höhe (Eigenpotential der Chroniteilchen) um, währenddem die negative Ladung bis zu einem für beide Salze gleichen Endwerte, dem kritischen Potential von Powis, absinkt. Durch KCl wird die positive Ladung des Chroms erst bis zu einem Maximum erhöht, dann geht dieselbe durch Null, um schließlich dem gleichen negativen, kritischen Potential zuzustreben.

6. Verdünnt man ein positives Chromsol mit Leitfähigkeitswasser, so bleibt die Ladung der Glaswand fast konstant, die positive Teilchenladung erfährt Umladung, und es wird ein negativer Endwert, das obenerwähnte Eigenpotential, erreicht. Beim Verdünnen des Sols werden von den Teilchen, wie der Verfolg der Leitfähigkeit des Sols zeigt, Elektrolyte abgegeben.

Dieselbe Erscheinung der Umladung und Abgabe von Elektrolyten zeigen auch alle anderen in den Kreis der Untersuchung einbezogenen, ursprünglich positiv geladenen Sole beim Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser. In allen Fällen wird ein Eigenpotential asymptotisch erreicht.

7. Beim Verdünnen eines ursprünglich positiv geladenen, dann aber mit verschiedenen NaOH-Mengen mehr oder weniger, schließlich bis zum Maximum der negativen Ladung gebrachten Chromsols strebt die Ladung derselben negativen Grenzwerte, dem Eigenpotential des Chroms von etwa -0,053 Volt, zu. —

H. Menzel, Dresden: „*Basische Magnesiumcarbonate*.“ —

F. Weigert, Leipzig: „*Eine neue photochemische Erscheinung*.“

Wenn man sehpurpurhaltige Gelatineschichten (Sehpurpur aus Frosch-Netzhäuten) mit einfärbigem, linear polarisiertem Licht bestrahlt, zeigen sie, wie andere lichtempfindliche Farbstoffsichten, den vom Vortr. entdeckten „Photodichroismus“ und „dichroitische Farbenanpassung“. Nach wenigen Stunden verändern jedoch die für die einzelnen Belichtungsfarben verschiedenen dichrometrischen Kurven im Dunkeln vollkommen ihre Gestalt und gehen alle in dieselbe Kurvenform über, die parallel mit dem Absorptionsspektrum des Sehpurpurs verläuft. Diese im Dunkeln entstandene Kurvenform ist durch das chemische Ausbleichen des Sehpurpurs verursacht, der daher, entgegen den bestehenden Anschauungen, nicht mehr als „lichtempfindlich“ anzusprechen ist. Die gemeinsam mit Herrn Prof. Nakashima ausgeführten Versuche stehen in Beziehung zu einer Reihe von photochemischen und physiologischen Erscheinungen. —

H. Steinbrecher, Freiberg i. Sa.: „*Zur Kenntnis der Explosionsfähigkeit von Kohlenstaub-Luft-Gemischen*.“

Die Neigung eines Kohlenstaub-Luft-Gemisches (Staubwolke) zur Explosion hängt in erster Linie von der Menge des im Kubikmeter Luft schwebenden Staubes, der Korngröße der Staubteilchen, ihrem Wasser- und Aschegehalt, der Größe und Temperatur der Zündquelle und den Querschnittsverhältnissen des stauberfüllten Raumes ab. Dabei ist aber auch die chemische Zusammensetzung des Staubmaterials und seiner flüchtigen Bestandteile von bestimmendem Einfluß auf die Explosionsfähigkeit. Dies ergibt sich schon aus der Tatsache, daß von mehreren Kohlenstäuben derjenige am explosionsfähigsten ist, der die größte Menge verbrennlicher gasförmiger Zersetzungprodukte bei der niedrigsten Temperatur liefert. Es hängt also

allein von der chemischen Natur der organischen Kohlenbestandteile ab, ob bei der pyrogenen Zersetzung des Staubes hauptsächlich die stark explosionshemmenden Produkte Kohlensäure und Wasserdampf gebildet werden oder ob vorwiegend leicht explodierbare Methankohlenwasserstoffe oder andere brennbare Gase und Dämpfe entstehen.

Entzieht man z. B. dem Braunkohlenstaub nacheinander das in einem Benzol-Alkohol-Gemisch lösliche Bitumen, dann die pyridinlöslichen Bestandteile und schließlich die in kalter Kalilauge löslichen Huminsäuren, so nimmt die Explosionsfähigkeit der jeweilig verbleibenden Kohlenrückstände bis zum Rückstand der Pyridinextraktion ab und steigt dann bei der von Huminsäuren befreiten Restkohle wieder an. Die Verminderung der Explosionsfähigkeit desselben Braunkohlenstaubes durch Herausnahme des Bitumens und der pyridinlöslichen Stoffe kommt daher, daß die Stäube dieser Kohlenbestandteile schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (220—270°) größere Mengen explodierbarer Produkte liefern und eine sehr tief liegende untere Explosionsgrenze besitzen. Dabei ist auch die Zusammensetzung des Bitumens aus fossilen Wachsen und fossilen Harzen insofern von Einfluß, als der Harzstaub erheblich mehr brennbare Zersetzungprodukte bei niedrigeren Temperaturen liefert als der Wachsstaub. Ersterer hat somit eine größere Neigung zur Explosion als letzterer. Das Ansteigen der Explosionsfähigkeit des Kohlenstaubes nach der Herausnahme der Huminsäuren hängt mit dem Verhalten dieses Kohlenbestandteils, bei der pyrogenen Zersetzung vorwiegend die stark explosionshemmenden Produkte Kohlensäure und Wasserdampf zu bilden und in Staubform, mit Luft vermischt, nur geringe Neigung zur explosionsartigen Verbrennung zu besitzen, zusammen, so daß nun die vom huminsäurefreien Restkohlenstaub gelieferten brennbaren Zersetzungprodukte ihren explosionsfördernden Einfluß in erhöhtem Maße ausüben können.

Diese Untersuchungsergebnisse deuten auf die Entwicklung einer Kohlenstaubexplosion in zwei Phasen hin. In der ersten Phase entstehen durch pyogene Zersetzung der Staubteilchen an der Zündquelle und an zum Glühen gekommenen Kohle- bzw. Koksteilchen brennbare Gase und Dämpfe. In der zweiten Phase entzünden sich diese Gase explosionsartig, sobald ihr richtiges Mischungsverhältnis mit Luft erreicht ist. Es bewirken also die gasförmigen Produkte allein die explosionsartige Verbrennung des Staub-Luft-Gemisches, wobei der nebenher entstehende Kohlenstoff bzw. verkohlte Staub im glühenden Zustande einen wirksamen Zündkatalysator darstellt, der die Fortpflanzung der zunächst nur auf kleinstem Raum eintretenden Zündung außerordentlich stark zu beschleunigen vermag. —

F. Löwe, Jena: „*Die Entwicklung der Spektralanalyse in den letzten fünf Jahren*.“ — E. Müller, Dresden: „*Zur elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen*.“ — A. Weißberger, Leipzig: „*Über die Autoxydation von α -Ketolen*.“ — H. Decker, Jena: „*Acetessigester und Oxoniumtheorie*.“ — F. Hein, Leipzig: „*Verhalten der Chromhaloide zu Äther und über einige neue Chromkomplexe*.“

H. Wienhaus, Leipzig-Miltitz: „*Verbindungen der Chromsäure mit Alkoholen und Glykolen der Terpengruppe*.“

Tertiäre Alkohole geben mit freier Chromsäure leicht neutrale Ester R_2CrO_4 , über die schon 1914 und 1923 in den „Berichten“ Näheres mitgeteilt worden ist. Auch die wohlkristallisierten roten Verbindungen aus verschiedenen Sesquiterpenalkoholen mit Chromsäure haben sich als echte Ester, nicht als Anlagerungsprodukte erwiesen. Im Gegensatz zur Chromsäure sind die meisten dieser Chromate gegen schweflige Säure und Alkohol ziemlich beständig. — Die beiden cis-Terpine geben neutrale Chromate in gelbroten Nadelchen, die trans-Terpine dagegen amorphe tiefrote Verbindungen mit 2 Chromsäureresten auf 1 Moleköl, die weit zersetlicher sind. — Aus einer ganzen Reihe von primären und sekundären Alkoholen sowohl der hydroaromatischen als auch der aliphatischen und aromatischen Reihe konnten mit wäßriger Chromsäure schwarze unlösliche Chromoverbindungen erzeugt werden von der Art des Zwischenproduktes, das Beckmann vor vierzig Jahren bei der Oxydation des Menthol zum Menthon beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Sie enthalten in lockerer Bindung unveränderten Alkohol neben Aldehyd bzw. Keton. —

G. F. Hütting und O. Kostelitz: „Systematik der Alterungswege der Aluminiumoxyd-Hydrate.“ (Vorgetragen von Hütting.)

In der Kälte frisch gefälltes Aluminiumoxyd-Hydrat ist amorph und hält nur etwa 1 Mol H_2O auf 1 Mol Al_2O_3 fest. Wenn die hinreichende Menge Wasser vorhanden ist, so wandelt sich unter gewöhnlichen Verhältnissen der Niederschlag allmählich in das Tri-Hydrat Hydrargillit. Der Vorgang besteht a) in einer allmäßlichen Wasseraufnahme, b) in einer allmählich fortschreitenden Kristallisation. Im allgemeinen werden sich diese beiden Vorgänge superponieren. Dadurch, daß je nach den äußeren Umständen bei der Alterung die relative Geschwindigkeit dieser beiden Vorgänge variiert werden kann, vermag man zu einer großen Mannigfaltigkeit von Präparaten zu gelangen, welche große Unterschiede in ihren Eigenschaften aufweisen und Glieder kontinuierlicher Alterungsreihen sind. Von besonderem Interesse ist der Alterungsweg, der zunächst ohne Wasseraufnahme bis zum kristallisierten Mono-Hydrat (Böhmit) führt und dann erst unter Wasseraufnahme in das kristallisierte Tri-Hydrat Hydrargillit übergeht. Dieser Übergang vollzieht sich durch ein Kontinuum von kristallisierten Stoffen hindurch, von denen jedes einzelne Glied sowohl in bezug auf die Entwässerungskurve als auch das Debyeogramm eine individuelle Charakteristik zeigt, wie sie als Merkmal einer stöchiometrischen Verbindung angesehen wird. Dieser Alterungsweg, für welchen derzeit Analogien auf anderen Gebieten nicht bekannt sind, führt in seinem letzten Stadium über die bereits wohl definierten Bayerite. —

C. A. Rojahn, Halle: „Colorimetrische Alkaloidbestimmungen.“

Vortr. hat gemeinsam mit Rud. Seifert verschiedene Methoden zur colorimetrischen Alkaloidbestimmung ausgearbeitet. Das Alkaloid wird mittels der bekannten Fällungsmittel ausgefällt und dann, wie bei der Fällung als Pikrat, die freigemachte Pikrinsäure als Ammoniumpikrat oder bei den Fällungen mittels Ferrocyanalkali, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kieselwolframsäure, Kalium-Wismutjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid die Metallkomponente colorimetriert. Hierbei wird z. B. der Ferrocyankomplex als Kupferferrocyanid, die Phosphorwolframsäure und die Kieselwolframsäure als Wolframblau, in der Fällung mit Dragendorff's Reagens das Wismut als Sulfid, in der mit Meyers Reagens das Quecksilber ebenfalls als Sulfid und in der Phosphormolybdänsäurefällung das Molybdän als Molybdänblau colorimetriert. Die besten Resultate erhielten die Autoren bei den Bestimmungen mittels Pikrinsäure, Ferrocyanalkali, Phosphorkiesel- und -wolframsäure. Da verschiedene Alkalioide durch bestimmte Reagenzien nicht gefällt werden, so besteht die Möglichkeit, mehrere Alkalioide nebeneinander colorimetrisch zu bestimmen. Die Methode soll auch auf pharmazeutische Drogen, Tinkturen und Extrakte ausgedehnt werden. —

W. Hieber: Heidelberg: „Zur chemischen Charakterisierung der Metallcarbonyle und ihrer Derivate.“

Eine zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen über Substitutions- und Abbaureaktionen an Eisencarbonylen zeigt, daß sich das Kohlenoxyd weitgehend durch andere Moleküle, namentlich Amine, ersetzen läßt. Ausgehend vom Eisenpenta- oder -tetra-Carbonyl, wurden Verbindungen festgestellt, die auf 1 Atom Eisen neben Ammoniak, Pyridin oder Äthylendiamin nur noch 3, 2, 5 oder 2 Moleküle CO enthalten. Diese kohlenoxydarmen Substanzen vermögen in bemerkenswerten Gleichgewichtsreaktionen Kohlenoxyd unter Verdrängung des Amins und Rückbildung von Eisenpentacarbonyl wieder zu binden. „Amincarbonyle“ mit weniger als 2 Mol. CO auf 1 Atom Eisen wurden bisher nicht isoliert; dieselben sind wohl zur „Spreizung der Metallatome“ notwendig und spielen die Rolle eines Pseudohalogens. Dies wird durch Substitution dieser letzten CO-Moleküle durch Halogene, Cyan u. dgl. gezeigt, insbesondere aber auch durch die Existenz und den Charakter der Tetra-carbonyl-Eisen(II)-halogenide, $Fe(CO)_4X_2$ ($X = Cl, Br, J$), über deren chemisches Verhalten und Stabilitätsverhältnisse auf Grund von Messungen der Bildungswärmen, Volumbestimmungen, Temperaturbeständigkeit usw. nähere Angaben gemacht werden. Die Absorptionsspektren der Carbonylhalogenide sind vom prinzipiell gleichen Typ wie das des Eisenpenta-

carbonyls, zu dem diese Verbindungen überhaupt in jeder Hinsicht in Beziehung stehen.

Die Ausdehnung der Untersuchungen auf die anderen Metallcarbonyle ergab bisher eine weit geringere Beständigkeit des Nickelcarbonyls, während die Stabilität des Chromcarbonyls, $Cr(CO)_6$, die des Eisenpentacarbonyls noch erheblich übertrifft. Dementsprechend werden die an den Eisencarbonylen gemachten Beobachtungen sinngemäß auf diese Carbonyle und das Kobalt-tetracarbonyl übertragen.

In ihrer Gesamtheit zeigen die Ergebnisse zwingend, daß die Metallcarbonyle und ihre Derivate nicht Salze hypothetischer organischer Pseudosäuren mit verketteten Kohlenstoffatomen sind, sondern den „reinen Koordinationsverbindungen“ zugerechnet werden müssen, d. h. das Kohlenoxyd ist in den Metallcarbonylen als solches direkt (mit dem Kohlenstoff) an das Metall gebunden, z. B. in einer der direkten (nicht salzartigen) Bindung von Halogen an Metall vergleichbaren Weise. —

K. Maurer, Jena: „Überführung von einfachen Zuckern in γ -Pyronderivate.“ —

K. Bennewitz, Jena: „Über Kettenreaktionen bei heterogener Katalyse“ (nach Versuchen von W. Neumann, Jena).

Ordnet man ein wechselseitig inaktiviertes Platinblech nach Art eines Radiometers an einem Quarzfaden an, so sollte man erwarten, daß ein zugegebenes Reaktionsgemisch ($C_2H_4 + H_2$) bei der Katalyse infolge nicht verschwindender Resultante der Impulsmonente ein Drehmoment auf erstere ausübt. Der Versuch ergab, daß dies Moment, wenn überhaupt vorhanden, sicher weniger als ein Tausendstel des theoretischen Wertes beträgt. Nach Diskussion aller Möglichkeiten scheint damit der Nachweis erbracht zu sein, daß nur ein verschwindend kleiner Teil der Reaktion am Katalysator selbst, der überwiegende Teil aber als Kettenreaktion im Gasraum verläuft, wie es ja bei der entsprechenden Homogenreaktion erwiesen ist. Diese Folgerung soll an Systemen sichergestellt werden, bei denen keine oder nur schwache Kettenreaktionen auftreten. —

W. Schneider, Jena: „Die Mutarotation der Glucothiose.“ (Nach Versuchen von Max Becker.)

Die Mutarotation der β -Glucothiose führt in wässrigen Lösungen vom $pH < 7$ bei größeren $[H^+]$ zu einer höheren konstanten Enddrehung als bei kleiner $[H^+]$. Die reaktionskinetische Verfolgung des Vorgangs ergab, daß die monomolekulare Umlagerung β -Form $\rightleftharpoons \alpha$ -Form von einer bimolekularen Nebenreaktion begleitet ist, deren Geschwindigkeit beim Neutralpunkt am größten ist. Es handelt sich dabei nicht um Disulfidbildung, da im hermetisch verschlossenen Rohr in luftfreiem Wasser beobachtet wurde und eine Glucothiosenatriumlösung unter denselben Bedingungen konstante Drehung zeigte. Allerdings verschwinden im Verlaufe der Nebenreaktion SH-Gruppen (Jodtitration). In gleichem Maße nimmt die Gefrierpunktsdepression der Lösung ab. Der quantitative Vergleich beider Änderungen erweist, daß als Nebenprodukt ein Dithiodisaccharid entsteht, das noch eine freie SH-Gruppe besitzt. Da sich an der Bildung des geschwefelten Disaccharids sowohl β - wie α -Glucothiose beteiligen, muß ein Gemenge seiner vier Stereoisomeren Formen ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$) entstehen, und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß das Produkt bisher nicht in kristallisierter Form isoliert werden konnte. Im sauren Gebiet nimmt die Überlagerung der eigentlichen $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Mutarotationskurve durch die Nebenreaktion mit zunehmender $[H^+]$ ab, gleichzeitig das Verschwinden der mit Jod titrierbaren SH-Gruppen. Ohne nennenswerte Zersetzung der Glucothiose ist gerade noch meßbar die Mutarotation bei $pH = 0$. Hier steigt $[\alpha]_D$ der β -Glucothiose von $+16,5^\circ$ in 5 Tagen maximal bis zum konstanten Wert von $+69^\circ$. Aus der Beziehung zwischen Enddrehwert und Jodtitrat wird für ein ideales Gleichgewicht $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Glucothiose frei von Nebenprodukt ein $[\alpha]_D = +73^\circ$ ermittelt. Für α -Glucothiose sinkt im gleichen Zeitraum umgekehrt $[\alpha]_D$ von $+210^\circ$ auf $+75^\circ$. Die Geschwindigkeit der reinen $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umlagerung ist von der $[H^+]$ unabhängig, d. h. dieser Vorgang ist eine Erscheinung der undissozierten Glucothiose; ihr Anion ist daran unbeteiligt. Im alkalischen Gebiet nimmt die mutamere Umlagerung dementsprechend mit zunehmender $[OH^-]$ an Geschwindigkeit ab, zugleich aber auch die Nebenreaktion, bis beide Geschwindigkeiten den Wert Null

erreichen, sobald alle Glucothiose als Natriumsalz gebunden vorliegt. Die Bildung des Nebenprodukts ist auf die Vereinigung von undissoziierter Glucothiose mit ihrem Anion zurückzuführen.

Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Sommersemester 1929 fanden zwei Sitzungen statt, auf denen fünf Vorträge gehalten wurden. Zu den Sitzungen wurden die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins deutscher Chemiker eingeladen.

Sitzung vom 17. Juni 1929.

W. Dilthey: „Kritisches zur Formulierung der Farbsalze.“

H. Rheinboldt: „Über eine neue Darstellung des Aluminiums.“

Vortr. berichtet, daß sich Aluminiumchlorid, -bromid und -jodid in ätherischer Lösung leicht durch Magnesium reduzieren lassen.

Sitzung vom 8. Juli 1929.

A. v. Antropoff: „Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid.“ (Nach Versuchen von E. Falk.)

Die Resultate der bisherigen Bestimmungen des Schmelzpunktes des Calciums streuen zwischen 760 und 810°. Nach den neuesten und genauesten Untersuchungen schien er bei 809° zu liegen. Unsere mit mehrfach umdestilliertem Calcium ausgeführten Bestimmungen gaben dagegen einen Schmelzpunkt bei 848,4 ± 0,5°. Auch wir fanden Haltepunkte bei 790° und 809°, jedoch nur mit unreinem Calcium. Es sind das eutektische Haltepunkte, hervorgerufen durch Gegenwart von Calciumnitrid und anderen Verunreinigungen. —

A. v. Antropoff: „Die Aktivierung des Calciums durch Natrium.“ (Nach Versuchen von H. Klingebiel)

Frühere Versuche mit E. Germann hatten ergeben, daß winzige Mengen von metallischem Natrium in oder auf der Oberfläche von Calcium die Reaktion mit Stickstoff in Gang bringen können. Es wird jetzt gezeigt, wie Calciumspäne durch Niederschlagen von Natriumdampf auf diesen aktiviert werden können. —

A. v. Antropoff: „Die Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff in Gegenwart von Edelgasen.“ (Nach Versuchen von H. Klingebiel)

Während die Reaktion zwischen reinem Stickstoff und aktiviertem Calcium in kompakten Stücken mit großer Geschwindigkeit verläuft, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringstem Gehalt an Argon schnell auf einen sehr kleinen konstanten Wert. Dieser wächst mit Vergrößerung der reagierenden Oberfläche und Verkleinerung der Dicke der Nitridschicht. Mit aktivierten Calciumspänen kann daher Argon schnell und vollständig von Stickstoff befreit werden.

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 20. November 1929.

Vorsitz: R. Pummerer.

Alfred Rieche: „Über Methyl-hydroperoxyd und seinen Zerfall unter Wasserstoffabspaltung sowie über Oxyalkylperoxyde.“

Bei dem Versuch, das Bariumsalz des Methyl-hydroperoxyds $\text{Ba}(\text{OOCH}_3)_2$ durch Einwirkung von Baryt auf eine wässrige Lösung des Peroxyds zu gewinnen, wurde, wie früher mitgeteilt (Ztschr. angew. Chem. 42, 818), Bariumformiat unter Wasserstoffentwicklung erhalten. Man gelangt jedoch leicht zu dem Bariumsalz, wenn man krist. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in etwa 30%igem Methyl-hydroperoxyd löst und mit Alkohol versetzt. Es kristallisiert dann in glänzenden Blättchen aus, die unter CO_2 -Ausschluß haltbar sind, aber bei geringstem Reiben oder Druck äußerst heftig detonieren.

Die Wasserstoffabspaltung konnte durch die Annahme von Oxydimethyl-peroxyd $\text{CH}_3\text{OOCH}_2\text{OH}$ als Zwischenprodukt erklärt werden (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2458). Die Darstellung dieses Oxyperoxyds sowie verschiedener anderer Monooxy-dialkylperoxyde vom Typus

H

R.OO.CX ($X = \text{H}$ oder R) ist nunmehr gelungen. Diese sind

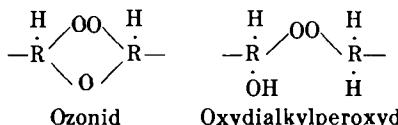
OH

als peroxydische Halbacetale von Aldehyden aufzu-

fassen und zeigen trotzdem eine überraschende Beständigkeit. Erhalten werden sie durch Einwirkung von Monoalkylperoxyden auf Aldehyde in trockener, ätherischer Lösung. Sie sind dünnflüssige Öle, von denen die bisher hergestellten im Vacuum fast unzersetzt destillieren. Auch sind sie nicht besonders explosiv und zeigen nur schwache Oxydationswirkungen. Den Dialkylperoxyden R.OO.R ähneln sie sehr, wie auch die refraktometrische Untersuchung fast identische Inkremeante für die Peroxydbindung ergab.

Dargestellt wurden bisher: Oxydimethyl-peroxyd $\text{CH}_3\text{OOCH}_2\text{OH}$, Siedepunkt 45° bei 18 mm, Oxyäthyl-methyl-peroxyd $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCH}_2\text{OH}$, Siedepunkt 27° bei 17 mm, Oxymethyl-äthyl-peroxyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCH}_2\text{OH}$ und Oxydiäthyl-peroxyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{OH}$, Siedepunkt 40° bei 18 mm. Werden Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, z. B. Heptaldehyd, eingeführt, so macht sich eine starke Tendenz zur Dissoziation in die Ausgangskörper, also Aldehyd und R.OO.H , bemerkbar.

Auch über einige neue Dioxyalkyl-peroxyde wird berichtet, von denen Dioxy-dinonyl-peroxyd insofern besondere Bedeutung hat, als es mit dem sogenannten Nonylaldehyd-peroxyd, das Harries bei der Spaltung des Ölsäureozonids erhielt, identisch zu sein scheint. Auch dem von Harries erhaltenen sogen. Acelainhalbaldehyd-peroxyd wird man nach Ansicht des Vortr. Dioxydialkyl-peroxydstruktur zuschreiben müssen. Dieser Befund im Verein mit der noch nicht abgeschlossenen Aufklärung weiterer Peroxyde, welche bei Ozonidspaltungen entstehen, kann vielleicht einiges Licht in diesen teilweise noch unklaren Spaltungsmechanismus bringen. Die Ozonide sollten, wenn die neuere Formulierung (Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1088) richtig ist, den Monooxydialkylperoxyden nahestehen:



Unter diesen Gesichtspunkten hat Vortr. die chemische und optische Untersuchung geeigneter Ozonide und Molozonide und der entsprechenden Peroxyde in Angriff genommen.

Sitzung am 2. Dezember 1929.

Vorsitz: R. Pummerer.

Karl Ziegler von der Universität Heidelberg: „Über alkaliorganische Verbindungen, im besonderen ihre Einwirkung auf Butadien-1,3.“

Institution of Chemical Engineers.

London, 27. November 1929.

Vorsitzender: J. A. Reavell.

James Strachan: „Herstellung und Aufarbeitung von Cellulose in der Papierindustrie.“

Die derzeitige Welterzeugung an Papier beträgt etwa 20 Mill. t jährlich, davon entfällt etwa $\frac{1}{3}$ auf Zeitungspapier, $\frac{1}{4}$ auf Packpapier und etwa $\frac{1}{4}$ auf Buch-, Schreib- und andere Papiere. Etwa 90% des Papiers werden heute aus Holzcellulose hergestellt, die in Europa hauptsächlich den Wäldern Skandinavien und Finnlands, in Amerika den Waldgebieten Canadas entstammt. Nordamerika verbraucht mehr Papier als die übrige zivilisierte Welt zusammen und Canada kann als die Hauptquelle der Cellulose der Welt angesehen werden. Die Papiermaschinen und automatischen Packmaschinen verbrauchen so viel Holz, daß trotz aller Bemühungen für die Walderhaltung und Wiederanpflanzung das Ende der Wälder bevorsteht. Für die Sonntagsausgabe einer bekannten New Yorker Zeitung sind allein jede Woche 700 Acker kanadischen Waldes erforderlich, hierzu kommt, daß in Canada durch Waldfeuer mehr Holz vernichtet wird, als für technische Zwecke gefällt wird. Für den Ingenieurchemiker erheben sich drei Hauptprobleme: die wirtschaftliche Erzeugung, Erhaltung und Verbesserung der Vorräte an Holzcellulose, neue Verfahren für die Cellulosegewinnung aus Holz und neue Quellen für den zukünftigen Cellulosebedarf. Die besten Papiere werden auch heute noch aus Baumwolle und Lappen hergestellt. Trotz der gewaltigen modernen Papiermaschinen wird in Kaschmir, China und Japan das Papier noch heute nach den primitiven Verfahren her-