

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  $848,4 \pm 0,5^\circ$ . 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  $\text{CO}_2$ -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 Monoxy-dialkylperoxyde vom Typus

H

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

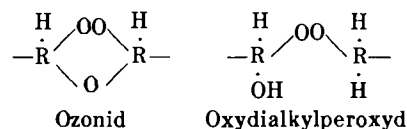
OH

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  $\text{R.OO.R}$  ähneln sie sehr, wie auch die refraktometrische Untersuchung fast identische Inkremente für die Peroxydbindung ergab.

Dargestellt wurden bisher: Oxydimethyl-peroxyd  $\text{CH}_3\text{—OO. CH}_2\text{OH}$ , Siedepunkt  $45^\circ$  bei 18 mm, Oxyäthyl-methyl-peroxyd  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{OH.OO.CH}_3$ , Siedepunkt  $27^\circ$  bei 17 mm, Oxyäthyl-äthyl-peroxyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OO.CH}_2\text{OH}$  und Oxydiäthyl-peroxyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OO.CH}_2\text{OH.CH}_3$ , Siedepunkt  $40^\circ$  bei 18 mm. Werden Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, z. B. Heptylaldehyd, eingeführt, so macht sich eine starke Tendenz zur Dissoziation in die Ausgangskörper, also Aldehyd und  $\text{R.OO.H}$ , 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 Ölsäure-ozonids erhielt, identisch zu sein scheint. Auch dem von Harries erhaltenen sogen. Acetalinhalbaldehyd-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 Ozonidsplaltungen 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 Monoxydialkylperoxyden 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 alkaliororganische 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,  $\frac{1}{3}$  auf Packpapier und etwa  $\frac{1}{3}$  auf Buch-, Schreib- und andere Papiere. Etwa 90% des Papiers werden heute aus Holzcellulose hergestellt, die in Europa hauptsächlich den Wäldern Skandinaviens 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 Lumpen hergestellt. Trotz der gewaltigen modernen Papiermaschinen wird in Kaschmir, China und Japan das Papier noch heute nach den primitiven Verfahren her-

gestellt wie in der vorchristlichen Zeit, und in Kent stellen die Papiermühlen noch das beste Papier aus Lumpen her, angefangen vom Filterpapier für Laboratoriumszwecke bis zu dem hochwertigen Banknotenpapier. Die Hauptmenge der Holzcellulose wird aus den Nadelhölzern, Fichte und Tanne, hergestellt, deren Tracheiden die erforderliche Faserlänge von 2 bis 5 mm geben. Eine begrenzte Menge von Holzcellulose wird aus Pappeln, Kastanien und Birken gewonnen, deren Faserzellen unter 2 mm lang sind. Fichtenholz wird hauptsächlich für die Erzeugung von Zeitungspapier verwendet. Für die Herstellung reiner Cellulose eignet sich das Holz infolge des hohen Harzgehaltes nicht. Die chemisch hergestellte Holzcellulose wird hauptsächlich aus Tannenholz hergestellt. Die Hauptmenge des Papiers wird aus dem im Sulfitverfahren hergestellten Holzstoff erzeugt. Das Sodaverfahren wird auch für die Aufbereitung von Stroh, Espartogras und Bambus verwendet, obwohl für Bambus sich das Sulfitverfahren mit Magnesiumbisulfit am geeignetsten erwies. Für die Überwindung der beim Sulfitverfahren auftretenden Schwierigkeiten ist eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, die jedoch noch nicht zu einer vollkommenen Lösung führten. Zu den neuen Verfahren gehört das Kochen mit Salpetersäure, die Beseitigung der Ligninstoffe durch Chlorieren nach Kochen mit schwachem Alkali und die Verwendung anderer Flüssigkeiten, die die Cellulose während des Kochens nicht so angreifen. Am aussichtsreichsten dürfte die Verwendung von neutralem Natriumsulfit sein, das praktisch nur geringe oder gar keine abbauende Wirkung auf die Cellulose hat, wenn das Holz bei mäßigen Temperaturen gekocht wird. Bei dem Kochen unter Druck für die Gewinnung der Cellulose aus Holz und allen anderen Rohmaterialien hat man bisher die elektrischen Verhältnisse vernachlässigt, die sich an der Oberfläche zwischen dem Rohmaterial und der umgebenden Flüssigkeit einstellen. Nach den Beobachtungen des Vortr. wird durch die Bewegung der Flüssigkeit unter Druck in den Capillarräumen des Rohmaterials dem Eindringen der Kochflüssigkeit Widerstand geleistet. Durch Anwendung geringer elektrischer Kräfte von außen her kann die Durchdringung der Faser so erhöht werden, daß das Kochen bei tieferen Temperaturen und mit einem geringeren Verbrauch an Chemikalien durchführbar ist, wodurch eine Verbesserung der Cellulosequalität erzielt wird. Die modernen chemischen und physikalischen Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Zusammensetzung und Molekularstruktur der Cellulose verschiedenen Ursprungs gleich ist, aber die Art, in der die Mizellen der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen aufgebaut sind, schwankt sehr, so daß die Faserstruktur und die physikalischen Eigenschaften der Cellulose aus den verschiedenen Rohmaterialien verschieden ist. So besitzt Cellulose aus bestimmten Quellen bestimmte physikalische Struktur, die dieser Cellulose ihren besonderen Wert für die Herstellung von Papier für spezielle Zwecke geben, z. B. für hygienisches Einwickelpapier für Nahrungsmittel.

## Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 29. November 1929.

Dr. G. Masing: „Physikalische Erkenntnisse an vergütbaren Berylliumlegierungen.“

Bis vor 20 Jahren hatte man drei Verfahren gekannt, die Eigenschaften der Metalle zu ändern. Das erste bestand in der Legierungsbildung, so kann man durch Zusatz von anderen Elementen Metalle härten. Das zweite Verfahren ist das der Kaltreckung, der Härtung durch Ziehen, Walzen und andere Verformung. Das dritte Verfahren ist das bei der Stahlhärtung angewandte, wenn man kohlenstoffhaltiges Eisen abschreckte und dann wieder anließ. Vor 20 Jahren wurde dann von Wilm bei Aluminiumlegierungen eine neue Möglichkeit gefunden, die Eigenschaften des Metalls zu ändern. Wenn man Duraluminium abschreckte und das abgeschreckte Metall längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur liegen ließ, stieg die Härte an. Für diese überraschende Erscheinung hatte man zunächst keine Erklärung. Während es bei Stahl bekannt war, daß das Eisen bei der Härtung aus dem Zustand der  $\gamma$ -Modifikation in den der  $\alpha$ -Modifikation übergeführt wurde, konnte man bei den Aluminiumlegierungen trotz aller Bemühungen

zunächst keine in der Legierung auftretende Änderung nachweisen, die zur Erklärung der Änderung der mechanischen Eigenschaften herangezogen werden konnte. Nach einiger Zeit erst war es gelungen, festzustellen, daß im abgeschreckten Zustand die Legierungen sich zum Teil in übersättigtem Zustand befinden. Vortr. geht an Hand des Zustandsdiagramms der Kupfer-Beryllium-Legierungen auf diese Verhältnisse näher ein. Schreckt man die Legierungen von höherer Temperatur ab, so sind sie zunächst homogen, tempert man sie in geeigneter Weise, dann zerfallen sie. Schreckt man Kupfer-Beryllium-Legierungen von 800° im Gebiet der homogenen Legierungskristalle ab und erhitzt sie dann wieder, so steigt die Härte. Offenbar ist der Härtungseffekt mit dem Ausscheiden einer zweiten Phase aus der homogenen Phase verbunden. Die Hypothese von dem Zusammenhang zwischen Übersättigung und Vergütung konnte bei den Kupfer-Beryllium-Legierungen tatsächlich nachgewiesen werden. Werden Kupfer-Beryllium-Legierungen von 800° abgeschreckt und dann bei 350° vergütet, so sieht man deutlich Änderungen der Struktur, erhitzt man auf höhere Temperaturen, wird die Struktur gröber. Alle Erfahrungen haben bisher gezeigt, daß alle Härtungseffekte nur auftreten, wenn man Legierungen mit Übersättigung herstellt und dann abschreckt. Vortr. hat gemeinsam mit Holm und Dahl die Änderung der Härte, des Torsionsmoduls und der elektrischen Leitfähigkeit an Kupferlegierungen mit 2,5% Beryllium verfolgt. Man kam zu der Einsicht, daß man nicht für jede der Eigenschaftsänderungen eine besondere Ursache zu suchen hat, sondern, daß alle diese Änderungen auf einen gemeinsamen Grund zurückzuführen sind, der, wie durch röntgenographische Aufnahmen gezeigt werden konnte, in der Abscheidung einer hochdispersen Form zu suchen ist. Vortr. weist darauf hin, daß das Problem der hochdispersen Abscheidung auch auf anderen Gebieten, so bei der homogenen Katalyse eine große Rolle spielt.

## Sprechabend für Anstrichtechnik.

Bremen, am 2. Januar.

Auf Grund der Referate über einige größere Unglücksfälle letzter Zeit werden die Explosionsgefahren bei Anstrichen erörtert. Die Lösungs- und Verdünnungsmittel der bituminösen und Celluloselacke geben Verdunstungssubstanzen, die mit Luft explosive Gemenge bilden. Der Fachausschuß für Anstrichtechnik hat für die Erörterung der hierbei auftretenden wissenschaftlichen Fragen einen besonderen Unterausschuß eingesetzt.

Ein weiterer Vortrag brachte die Prüfverfahren für Anstrichstoffe und Anstriche zur Erörterung, den Abschluß bildete der bisher fertige Teil des Filmes über bemerkenswerte Großanstriche.

## Weltausstellung Barcelona.

Auf der Weltausstellung in Barcelona hielt am 19. November Prof. Dr. Julius Stoklasa auf Veranlassung des Ausstellungskomitees Vorträge über „Die modernen biochemischen Methoden zur Erhöhung der Produktion neuer lebender Pflanzenmasse“. Vortr. erörterte die Mechanik der Aufnahme der einzelnen biogenen Elemente durch die Pflanzen und betonte die große Bedeutung der biogenen Elemente, welche in kleinen Quantitäten in der Pflanze enthalten sind, wie Jod, Brom, Fluor, Aluminium usw. und namentlich das Radium. Er wies auf die Verbreitung der Radioaktivität in der Natur hin und hob die wichtige Rolle der Radioaktivität des Kaliums bei der photosynthetischen Assimilation hervor. Durch die Radioaktivität, und zwar durch die Beta- und Gammastrahlen, könne die gesamte Erzeugung der organischen Substanz durch die Assimilation der Kohlensäure erhöht werden. Weiter wies Dr. Stoklasa auf die Wichtigkeit der Lösung des Kohlenstoffproblems hin, da zur Hebung des Bau- und Betriebsstoffwechsels der Kulturpflanzen in Zukunft nebst der Anwendung der Beta- und Gammastrahlen des Radiums dem Kohlenstoff die größte Rolle zugewiesen ist. Zum Schluß wurde der Einfluß der jetzigen landwirtschaftlichen Krise auf den gesamten Charakter der Landwirtschaft kritisch beleuchtet, und es wurde dringend von der Einführung der extensiven Wirtschaft abgeraten, da durch diese die Architektur der biochemischen Prozesse im Boden völlig zerrüttet werde.