

VERSAMMLUNGSBERICHTE

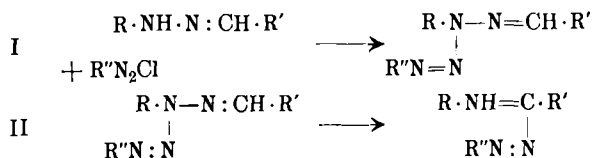
Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 27. Juni 1930.

Vorsitzender: G. Scheibe.

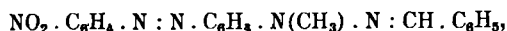
M. Busch: 1. „Zur Kenntnis der Formazylobildung.“

Nach Busch und Pfeiffer¹⁾ vollzieht sich die Bildung der Formazyilverbindungen aus Hydrazonen und Diazoniumsalzen in den folgenden beiden Phasen:



Die Diazoniumverbindung greift also primär an der Imino-Gruppe des Hydrazons an; ist hier der Wasserstoff durch Alkyl ersetzt, wie bei Hydrazonen aus sekundären Hydrazinen, so bleibt die fragliche Reaktion aus. Vortr. hat nun in Gemeinschaft mit Richard Schmidt festgestellt, daß die dieser Anschauung widersprechende Mitteilung von Eug. Bamberger²⁾, daß aus dem Benzal-methyl-phenylhydrazon

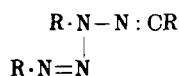
$\text{CH}_3 > \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in allerdings wenig glatt verlaufender Reaktion das entsprechende Formazylderivat entstehe, auf Irrtum beruht; dem hier entstehenden Azokörper kommt vielmehr folgende Konstitution zu:



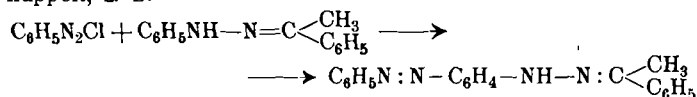
d. h. das Diazoniumsalz hat in den Kern des Methyl-phenylhydrazins eingegriffen. Damit steht in Einklang, daß das analog gebaute Benzal-dibenzylhydrazon $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mangels eines kupplungsfähigen Kerns mit Diazoniumsalz nicht reagiert, die Methingruppe des Hydrazons also intakt bleibt. —

2. „Über das Verhalten von Ketohydrazonen gegenüber Diazoniumsalzen.“

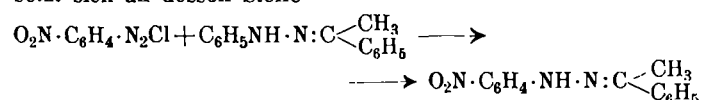
Während Eug. Bamberger und H. v. Pechmann vor 30 Jahren fast gleichzeitig gefunden haben, daß die Reaktion zwischen Aldehydhydrazonen und Diazoniumsalzen zu den schönen Formazyilverbindungen führt, sind die Ketohydrazone in der gedachten Richtung scheinbar nicht studiert worden. Nach einer Untersuchung von Busch und Pfeiffer (vgl. vorstehendes Referat) ließ sich erwarten, daß hier primär Diazohydrazide der Form



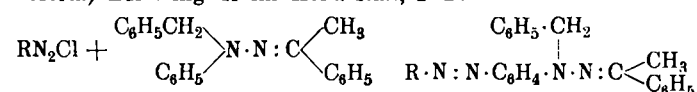
entstehen würden. Die mit Konrad Schmidt aufgenommenen Versuche entsprachen jedoch keineswegs dieser Erwartung. Zur Untersuchung wurden Hydrazone von Acetophenon und Desoxybenzoin herangezogen. Während Phenyl-diazoniumchlorid mit dem Kern des Phenylhydrazins kuppelt, z. B.



wirft Nitrophenyl-diazoniumsalz den Hydrazinrest heraus und setzt sich an dessen Stelle



Beim Ketohydrazon eines as. Alkylphenylhydrazins findet wie bei den entsprechenden Aldehydhydrazonen (vgl. vorstehendes Referat) nur Eingriff im Kern statt, z. B.



1) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1162.

2) Ebenda 29, 1387.

Hans Kroepelin: „Kautschukmolekül oder Kautschukmicelle³⁾?“⁴⁾

Sitzung am 4. Juli 1930.

Vorsitzender: G. Scheibe.

A. Dadiou, Graz: „Ramaneffekt und organische Chemie⁵⁾.“

Sitzung am 11. Juli 1930.

Vorsitzender: R. Scholder.

R. Pummerer: „Über den Ozonabbau des Kautschuks.“ (In Gemeinschaft mit H. Gerlach und G. Ebermayer.) —

G. Scheibe: „Eine Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse in beliebigen Prozentsätzen ohne Eichkurve.“

Die Methode der homologen Linienpaare von Gerlach und Schweitzer erlaubt, die Emissionsspektralanalyse in bestimmt abgestuften Prozentsätzen auszuführen. Durch die Verwendung des logarithmischen Sektors haben Scheibe und Neuhausser⁶⁾ die Bestimmung auch solcher Prozentsätze ermöglicht, die zwischen den Stufen von Gerlach und Schweitzer liegen. Jedoch war wegen der wechselnden Eigenschaften der photographischen Platte die Aufnahme einer Eichkurve notwendig, die auch öfter kontrolliert werden mußte. —

Wenn eine Linie Z der Zusatzsubstanz bei einem Prozentgehalt a der Linie G₁ der Grundsubstanz intensitätsgleich ist und bei einem Prozentgehalt b dieselbe Linie Z gleich einer anderen Linie G₂ der Grundsubstanz, so stellt sich heraus, daß bei einem nicht zu großen Intervall (etwa 1 : 10) die Intensität der Linie Z dem Prozentgehalt X proportional ist. Durch eine einfache Rechnung läßt sich dann der Prozentgehalt aus der über die Schwärzung gemessenen Intensität der Linie errechnen, wenn man den Zusammenhang zwischen der Schwärzung s und dem Produkt aus i · t^p (i = Intensität der Linie, t = Belichtungszeit, p = Schwarzschilder Faktor) genau kennen würde. Diese Schwärzungskurve kann aber bei jedem einzelnen Spektrum anders sein, muß also aus jedem einzelnen Spektrum entnommen werden können. Man nimmt das Stück der Schwärzungskurve, bei dem

$$s = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot \log (i \cdot t^p)$$

ist, also eine lineare Beziehung darstellt. Kennt man einmal die Prozentgehalte a und b, bei denen Z = G₁ und Z = G₂ ist, und mißt die Schwärzung von G₁ und G₂, so folgt

$$k = \frac{\log I_b - \log I_a}{\log a - \log b}$$

k ist der Quotient aus der Schwärzungsdifferenz und der logarithmischen Differenz der Intensitäten der beiden Linien G₁ und G₂. Es ist die Intensität der Linie Z = G₁:

$$i_a = a \cdot c \quad (c = \text{Proportionalitätsfaktor}).$$

Für Z = G₂:

$$i_b = b \cdot c.$$

Die Schwärzung der Linie G₁ ist:

$$s_a = \log \frac{I_0}{I_a} = k \cdot \log (i_a \cdot t^p) = k \cdot \log (a \cdot c \cdot t^p)$$

Für G₂ entsprechend. I₀, I_a und I_b sind die Ausschläge des Galvanometers des Photometers, die uns die Schwärzungen der betreffenden Linie angeben. Es ist also:

$$s_{ab} = s_a - s_b = \log I_b - \log I_a = k \cdot (\log a - \log b)$$

Daraus folgt die obige Gleichung für k.

Der Prozentsatz x, für dessen Linie im selben Spektrum I_x gemessen wurde, errechnet sich dann zu:

$$x = b \cdot \sqrt[k]{\frac{I_b}{I_x}}$$

Während man bisher mit der photographischen Platte nur bei gleichen Schwärzungen bzw. bei gleichen Intensitäten (i) exakte Werte erhalten konnte, ist es durch die Bestimmung der

3) Vgl. diese Zeitschrift 43, 800 [1930].

4) Vgl. Referat des Vortrages Kroepelin auf der 4. Hauptvers. d. Kautschukges., diese Zeitschrift 43, 760 [1930].

5) Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 [1928]; 42, 1017 [1929].

Neigung k des geradlinigen Teils der Schwärzungskurve in jedem einzelnen Spektrum möglich, auch hier quantitative Ergebnisse zu erzielen. Der Zeitfaktor t^p fällt bei der Rechnung heraus, der sonst eine große Rolle spielt.

Die Photometrierung wurde mit einem thermo-elektrischen Photometer durchgeführt und eine Genauigkeit von $\pm 3\%$ für den Gehalt der Zusatzsubstanz erreicht. Die mit einem Rechenschieber bequem durchführbare Rechnung vergrößert die zur Analyse nötige Zeit gegenüber den bisherigen Verfahren nicht merklich, wogegen erstens die Genauigkeit gesteigert wird und zweitens die Eicharbeit sich auf eine einmalige Bestimmung der Prozentgehalte a und b beschränkt.

Sitzung am 23. Juli 1930.

Vorsitzender: G. Scheibe.

G. Huppmann: „Über partiell hydrierte Lactone der Naphthalinreihe.“ — R. Scholder (mit H. Heckel): „Über die Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Koballsalze.“ —

C. Darboven: „Über Diarylbildung bei katalytischen Hydrierungen.“

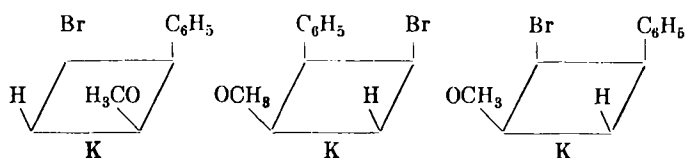
Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über Diarylbildung⁶⁾ bei der katalytischen Eliminierung des Halogens mittels Palladium aus Halogenbenzolen hat sich gezeigt, daß diese Reaktion sich auf andere Katalysatoren nicht übertragen läßt, man erhält nur Benzole. Der nach der Vorschrift von C. Kelber⁷⁾ verwandte Nickelkatalysator erwies sich, im Gegensatz zu den Versuchen von Kelber, molekularem Wasserstoff gegenüber inaktiv, erst mit Hydrazin als Wasserstoffquelle konnte eine glatte und schnelle Eliminierung des Halogens bewirkt werden (neuere Untersuchungen⁸⁾ haben gezeigt, daß ganz reines Nickel katalytisch unwirksam ist; es handelt sich bei Kelber also wahrscheinlich um einen Mischkatalysator).

Die näheren Untersuchungen mit Palladium als Katalysator zeigten, daß für die Diarylbildung der als Lösungsmittel verwandte Alkohol als wesentlicher Faktor in Betracht kommt. Das Halogen z. B. wird aus Brombenzol mittels Palladium als Katalysator in siedendem Methylalkohol (mit 5% KOH) glatt eliminiert, der Alkohol ist die Wasserstoffquelle, er selbst wird zum Formaldehyd dehydriert. Es bildet sich Diphenyl und Benzol. Legt man die Auffassung zugrunde, daß die Wirksamkeit des Katalysators auf seiner dissoziierenden Kraft⁹⁾ beruht, so haben wir folgende Verhältnisse:

1. Die dissoziierende Kraft des Palladium-Katalysators auf Brombenzol,

2. die dissoziierende Kraft des Palladium-Katalysators auf Alkohol¹⁰⁾.

Die aktiven Stellen des Katalysators, die im Falle der Benzolbildung mit Wasserstoff besetzt sind, sind hier zum Teil mit Alkoxyresten besetzt, die wahrscheinlich durch Disproportionierung zu Alkohol und Aldehyd führen. Zieht man folgendes Schema in Betracht



so ist es möglich, daß zwei Phenylreste, statt mit Wasserstoff, miteinander reagieren und Diphenyl geben. Die Versuche beweisen es.

Fügt man zu dem Reaktionsgemisch Hydrazin, so kommt hier die dissoziierende Kraft des Palladium-Katalysators auf

⁶⁾ M. Busch und W. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2612 [1929].

⁷⁾ C. Kelber, Ebenda 50, 305 [1917].

⁸⁾ O. Schmidt, Ztschr. angew. Chem. 43, 560 [1930].

⁹⁾ Vgl. hierzu auch Polanyi, Vortrag gehalten auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Berlin 1929, Ztschr. Elektrochem. 35, 561 [1929].

¹⁰⁾ Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 488 [1912].

Hydrazin hinzu und verringert so die Anzahl der mit Wasserstoff beladenen aktiven Stellen des Katalysators. Damit steigt aber die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Aryle miteinander reagieren können und Diphenyl gebildet wird. Tatsächlich entsteht mehr Diphenyl.

Die Versuche werden fortgeführt.

Reichsbund der höheren technischen Beamten.

10. Bundestag vom 30. August bis 1. September in Hamburg.

Es wurde u. a. folgende Entscheidung angenommen:

„Der Bundestag des Reichsbundes der höheren technischen Beamten hat mit Überraschung von dem Erlaß der Herren Preußischen Minister des Innern und der Finanzen vom 8. Mai 1930 — Pd. 314 und P. 2100 — Kenntnis genommen, nach welchem die Ober- und Regierungspräsidenten angewiesen werden, zu veranlassen, daß die federführende Bearbeitung von Verwaltungsaufgaben auch auf vorwiegend fachtechnischem Gebiet — ‚zur Erreichung des erwünschten Endzustandes‘ — in Zukunft nicht weiter durch höhere fachtechnische Beamte, sondern durch juristisch vorgebildete Verwaltungsbeamte erfolgt. Dadurch würden die technischen Beamten wieder in eine reine Gutachtertätigkeit zurückgedrängt und die frühere Doppelbearbeitung würde verewigt werden.“

Der Bundestag sieht in dieser Anordnung, die im Gegensatz zu einer organischen Verwaltungsvereinfachung steht, auch eine Nichtachtung des wiederholt ausgesprochenen Willens des Preußischen Landtages, wie er zuletzt in dessen Beschluß vom 2. Februar 1929 zum Ausdruck gekommen ist, der folgenden Wortlaut hat:

„Das Staatsministerium wird ersucht, mit größter Beschleunigung einen Gesetzentwurf zur Änderung des Gesetzes über die Befähigung zum höheren Verwaltungsdienst vom 10. März 1906 (Ges.-Samml. S. 578) und vom 8. Juli 1920 (Ges.-Samml. S. 388) vorzulegen, in dem den höheren technischen Beamten auf Grund ihrer akademischen Vorbildung, staatlichen Ausbildung und Prüfung die Befähigung zum höheren Verwaltungsdienst für ihren Verwaltungszweig durch Gesetz zuerkannt wird.“

Der Bundestag erblickt in Übereinstimmung mit weitesten Volksschichten in einer beschleunigten Reichs- und Verwaltungsreform eine Staatsnotwendigkeit und bittet daher dafür zu sorgen, daß der Erlaß zurückgenommen und dem Landtagsbeschluß alsbald Rechnung getragen wird.“

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Donnerstags,
für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Prof. E. Goldstein, Berlin, der Entdecker der „Kanalstrahlen“¹⁾, feierte am 5. September seinen 80. Geburtstag.

Geh. Kommerzienrat J. Weber, früher Leiter der Chemischen Fabrik Matthes & Weber, Gründer der Duisburger Kupferhütte und der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, feierte am 11. September seinen 90. Geburtstag.

Ernannt wurden: Geh. Rat Prof. Dr. D. Hilbert, Göttingen, anlässlich der 91. Naturforscher-Tagung in Königsberg von der Stadt Königsberg zum Ehrenbürger. — Kommerzienrat Dr. H. Röchling wegen seiner Verdienste um die wissenschaftliche und technische Förderung des Eisenhüttenwesens zum Dr.-Ing. e. h. von der Technischen Hochschule Berlin.

Gestorben ist: Dr. W. Herz, o. ö. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Breslau, am 7. September.

¹⁾ Vgl. den Bericht über die Goldstein-Feier anlässlich der Naturforscher-Tagung in Königsberg in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift.