

Den im Anschluß daran abgedruckten D. R. P. geht eine Übersicht voraus, die den charakteristischen Inhalt des einzelnen Patentes in wenigen Stichworten zusammenfaßt und so die Suche nach bestimmten Verfahren sehr zweckmäßig erleichtert. Darauf folgen die D. R. P. selber in vollem Wortlaut.

Die Heranziehung der sonstigen Literatur und besonders auch der ausländischen Patente vervollständigt in sehr erwünschter Weise das Bild der technischen Entwicklung. Eine Berichterstattung, die sich ausschließlich auf die D. R. P. aufbauen wollte, würde Gefahr laufen, gerade an den Brennpunkten der technischen Entwicklung fühlbar hinter den Ereignissen zurückzubleiben. Ebenso würde die unter häufig anders gelagerten wirtschaftlichen Verhältnissen abweichende Entwicklung im Ausland unberücksichtigt bleiben. Es ist deshalb die in diesem vierten Band durchgeführte Erweiterung der Kapitelübersichten sehr zu begrüßen, und es darf im Hinblick auf das eben Ausgeführte der Wunsch ausgesprochen werden, daß gerade an dieser Stelle keine Mühe und auch kein Platz gespart werden sollte, zumal diese Übersichten gegenüber der Masse der abgedruckten Patente immer nur bescheidenen Raum beanspruchen werden.

Von Kapiteln, die zurzeit erhöhte Aufmerksamkeit beanspruchen und in vorliegender Schlußabteilung ausführliche Behandlung finden, seien erwähnt die Herstellung des Aluminiumoxyds als Rohmaterial für die Metallgewinnung und für die Gewinnung von Rußen im Wettbewerb mit den amerikanischen, für die Gummiindustrie so wichtig gewordenen Gasrußen. Das gesteigerte Interesse an der Gewinnung des Magnesiums kommt dagegen in den Patenten noch nicht so deutlich zum Ausdruck.

Unter den Registern für den ganzen Band sind dasjenige der Patentnehmer, einschließlich der Erfinder, und das der Patentnummern mit Angaben über eine etwa erfolgte frühzeitige Löschung zu erwähnen.

Gegenüber der kleinen Verspätung, mit der die Schlußabteilung erscheinen mußte, versprechen die Herausgeber, den fünften Band, der über die Jahre 1933—1935 einschließlich berichten soll, schon im Laufe des Jahres 1936 herauszubringen. Falls dies gelingt, so wäre bei hinlänglicher Berücksichtigung auch der sonstigen Literatur eine durchaus aktuelle Berichterstattung über das gesamte Gebiet der anorganisch-chemischen Industrie erreicht. Dieser Erfolg wäre dem schönen Unternehmen von Herzen zu wünschen.

O. Fuchs. [BB. 44.]

#### Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen.

Fünf Vorträge von Prof. M. v. Laue. 46 S. mit 15 Abb. Verlag Julius Springer, Berlin 1936. Preis geh. RM. 3,60.

Der Verfasser gibt eine ganz ausgezeichnete Darstellung der neuesten Ergebnisse auf dem Gebiete der Theorie der Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlung, die aber weniger für die Allgemeinheit als für den Fachmann geschrieben ist.

Brill. BB. 42.]

### PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dr. F. Thoma, Leipzig, feierte am 15. März sein 25jähriges Dienstjubiläum als Chefchemiker der Farbenfabriken Berger & Wirth, Leipzig.

**Berufen:** Dr. F. Micheel, Dozent an der Universität Göttingen, auf den Lehrstuhl der organischen Chemie an der Universität Münster.

Dr. K. L. Wolf, Ordinarius und Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel, hat den Auftrag erhalten, ab 1. April in der Philosophischen Fakultät der Universität Würzburg den Lehrstuhl für physikalische Chemie zunächst vertretungsweise zu übernehmen.

Dr. phil. habil. K. Zeile, München, wurde beauftragt, ab 1. April in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen die organische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. G. Stamm, vereidigter Handelschemiker und staatl. geprüfter Lebensmittelchemiker in Bochum, wurde vom Hauptzollamt in Bochum als Chemiker vereidigt und zugelassen.

**Gestorben:** Dr. W. Eschweiler, nichtbeamteter a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Hannover (anorganische und analytische Chemie), am 21. März im Alter von 75 Jahren.

### VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

#### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Aachen.** Sitzung vom 24. Januar 1936 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule gemeinsam mit dem Chemischen Seminar. Teilnehmerzahl: 34.

Prof. Dr. A. Schleicher: „Die analytisch nutzbare Leistung chemischer Reaktionen.“

Vortr. zeigte, daß man die analytische Leistung einer chemischen Reaktion durch Energiefaktoren ausdrücken kann. Neben der Wirk- oder Nutzleistung treten Schein- und Blindleistungen auf. Mathematisch ist die Nutzleistung als Gramm-anreicherung zu bezeichnen. Es läßt sich eine Leistungskurve zeichnen. Auf die Bedeutung der neueren Arbeiten von I. und W. Noddack über die Allgegenwart der Elemente und die Allgegenwartskonzentration wird verwiesen. Die Bewertung physikalischer Methoden erfolgt durch den Leistungsfaktor, der durch die Allgegenwartskonzentration bedingt ist. Es wird gefordert, daß in allen Analysen die analytische Leistung zum Ausdruck kommt. Die Erfüllung dieser Forderung wird am Beispiel der Analyse eines Grubenwassers auf elektrochemischem und spektroskopischem Wege erläutert.

#### CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

51. ordentliche Sitzung am Donnerstag, dem 9. Januar 1936, 18 Uhr, im Hörsaal des Chemischen Instituts der Deutschen Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. H. Zocher. 130 Teilnehmer.

Prof. Dr. H. Mark, Wien: „Über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen.“

In den letzten Jahren wurde am I. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien in Gemeinschaft mit Dostal und Raff, sowie Breitenbach, Jorde und Marecek die thermische Polymerisation von Styrol, Vinylacetat, Acrylester und Inden einer eingehenden kinetischen Untersuchung unterzogen, sowie auch die Kondensation von *p*-Kresol mit Formaldehyd hinsichtlich des Reaktionsmechanismus studiert.

Die experimentellen Arbeiten beziehen sich in erster Linie auf die Messung der gesamten polymerisierten Menge in Abhängigkeit von der Zeit. Es erwies sich als recht schwierig, hier zu streng reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, da Polymerisationsreaktionen katalytisch sowohl in positivem als auch in negativem Sinn leicht beeinflussbar sind. Schließlich gelang es, durch entsprechende Reinigung der Ausgangsmaterialien sowie durch Wahl und Reinigung der bei der Polymerisation verwendeten Gefäße streng reproduzierbare Kurven zu erhalten, was durch mehrere Lichtbilder belegt wird. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln bei mehreren Konzentrationen durchgeführt. Die Frage, wie sich die gebildeten Kettenmoleküle über die verschiedenen Kettenlängen verteilen<sup>1)</sup>, ist zunächst noch nicht so weitgehend experimentell bearbeitet worden, weil die Schwierigkeiten bei der Fraktionierung der Gemische noch nicht vollständig überwunden werden konnten.

Die theoretische Analyse hingegen wurde weitgehend durchgeführt, wobei insbesondere die folgenden Umstände berücksichtigt wurden:

1. Man hat monomolekulare oder bimolekulare Keimbildung vor sich. Die entstehenden Keime haben den Charakter eines ungesättigten Radikals und wachsen durch

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu G. F. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 30, 379 [1935].

bimolekulare Anlagerung des monomeren Produktes an den Keim, wobei fortlaufend immer längere Ketten entstehen und der Radikalcharakter erhalten bleibt; 2. die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums ist von der Kettenlänge abhängig und sinkt mit steigender Kettenlänge; 3. es gibt für die Ketten zweierlei Arten von Abbruchreaktionen. Isomerisation durch Wanderung einer Doppelbindung an das Ende der Kette und Ringschluß; 4. sowohl die radikalartigen Keime als auch die radikalartigen Ketten können miteinander reagieren; 5. bei entsprechend hoher Temperatur kommt auch ein Wiederzerfall der Ketten in Frage; 6. wenn die entstehenden Ketten noch Doppelbindungen enthalten, ist eine Vernetzungsreaktion möglich, die zu verzweigten Ketten, d. h. zu netzartigen oder räumlichen Gebilden führt; 7. Schließlich wurde der Einfluß positiver und negativer Katalysatoren auf die Keimbildung und auf das Kettenwachstum untersucht.

Beim Vergleich der experimentellen Kurven mit den theoretischen Ergebnissen kann man zunächst eine allgemeine Parallelität im Verlauf der tatsächlichen und der erwarteten Reaktion feststellen. Im Falle des Styrols läßt sich auch eine quantitative Übereinstimmung erreichen, wenn man für die Aktivierungswärme der Keimbildungsreaktion Werte von der Größenordnung 30000 cal/Mol und für die Aktivierungswärme der Wachstumsreaktion Werte von der Größenordnung 8000 cal/Mol annimmt<sup>2)</sup>.

**Aussprache:** Hüttig: Ist es zulässig, bei den Wachstumsreaktionen die Aktivierungswärmen und den sterischen Faktor als konstant anzusetzen? — Votr.: Es wurde von Dr. Dostal auch der Fall durchgerechnet, daß die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion von der Kettenlänge abhängig ist<sup>3)</sup>. Für die Abhängigkeit wurde ein Ansatz gewählt, der sowohl ein allmähliches Ansteigen als auch ein Absinken dieser Konstanten mit umfaßt. Voraussichtlich ist wegen der Veränderlichkeit des sterischen Faktors mit der Molekülgröße ein ziemlich starkes Abnehmen der Kettenwachstumsgeschwindigkeit zu erwarten<sup>4)</sup>. — Brass: Die Formulierung der aus Verbindungen  $\text{CHX} = \text{CH}_2$  (I) entstehenden „Keime“  $\dots\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2\dots$  (II) ist zwar verschieden. In Wirklichkeit aber besteht in dem ungesättigten Zustand von I und II kein grundsätzlicher Unterschied. Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Art der durch Polymerisation aus I über II gebildeten Ketten (unverzweigt, verzweigt) wird auf die Löslichkeit des Kautschuks verwiesen. — Votr.: Zwischen der mit geschlossener Doppelbindung formulierten „ungesättigten“ Verbindung I und dem mit geöffneter Doppelbindung formulierten Doppelradikal II besteht hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit ein erheblicher Unterschied. Sehr zahlreiche Erfahrungen aus der letzten Zeit berechtigen zu der Annahme, daß bei komplizierteren Reaktionen organischer Verbindungen freie Radikale als Zwischenprodukte auftreten, die durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind<sup>5)</sup>. In einigen Fällen ist es gelungen, diese Radikale experimentell direkt nachzuweisen. Den vorliegenden Überlegungen liegt die Annahme zugrunde, daß sich auch bei den Polymerisationsreaktionen aus der ungesättigten chemischen Verbindung Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid usw. im Verlauf der Reaktion freie Radikale bilden, deren hohe Reaktionsfähigkeit das rasche Kettenwachstum bewirkt. — Auf die Frage von Tomicek antwortet Votr.: Die vorgetragenen Überlegungen lassen sich auf Photopolymerisationen übertragen, insbesondere gilt die monomolekulare Keimbildung, welche ebenfalls rechnerisch durchgearbeitet wurde, für Anregung der Polymerisation durch Licht. — Auf die Frage von Raudnitz antwortet Votr.: Die Stabilisatorwirkung dürfte wahrscheinlich in einer Kettenabbruchreaktion bestehen,

welche dafür sorgt, daß sich die jeweils entstandenen Keime nicht zu länglichen Ketten auswachsen können.

52. ordentliche Sitzung am Dienstag, dem 4. Februar 1936, um 18 Uhr, im Hörsaal des Chemischen Instituts der Deutschen Universität in Prag. Vorsitzender: Prof. Dr. H. Zocher. 110 Teilnehmer.

Prof. Dr.-Ing. H. Menzel, Dresden: „Chemische Probleme am Boraxmineral und -rohstoff Kernit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .“

Nach einleitenden Mitteilungen über die kaum 10 Jahre zurückliegende Entdeckung des Minerals, sein geologisches Vorkommen und seine morphologischen Merkmale (ungemeine Spaltbarkeit nach zwei Flächen) und weiterhin über seine große heutige Bedeutung als Boraxrohstoff und die Wege der technischen Verarbeitung berichtet der Votr. über seine zum großen Teil mit H. Schulz angestellten Untersuchungen am chemischen Verhalten dieses natürlichen 4-Hydrates, an seiner künstlichen Darstellung und seinen Bildungs- und Stabilitätsbedingungen. Ein Teil der Ergebnisse ist schon früher<sup>6)</sup> referiert worden. Die seitdem weitergeführten Versuche lassen deutlicher erkennen, daß alle heterogenen Reaktionen Kernit—Dampfraum sehr wesentlich durch die erstaunliche Reaktionsträgheit der selbst am feinstzerriebenen Material noch ganz überwiegenden unverletzten Kristall- bzw. Spaltflächen bestimmt werden; daß Kristallisationsvermögen und Wachstumsgeschwindigkeit des Kernits als Lösungsbodenkörper noch innerhalb seines stabilen Existenzbereiches, von 100° abwärts, gemessen am 5-Hydrat, derart klein werden, daß im Temperaturgefälle statt oder gar unmittelbar neben Kernit sehr wohl metastabil letzteres spontan kristallisieren und großwachsen kann. Daraus erklären sich einmal die über ein weites Temperaturgebiet erstreckte praktische Beständigkeit des metastabilen 5-Hydrates, andererseits die geringe Fähigkeit des Kernits zur Unterschreitung seines Stabilitätsbereiches und überhaupt alle früheren Schwierigkeiten und Mißerfolge der Kernitsynthese. Zum Schluß werden weitere, an diese Kernitstudien anknüpfende Probleme vorgezeichnet.

**Aussprache:** Hüttig: Durch die Löslichkeitsversuche des Votr. ist der Beweis erbracht, daß der Kernit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ein stabiles Existenzgebiet besitzt, wohingegen dies bei dem  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nicht der Fall ist. Um so bemerkenswerter ist es, daß bei den systematischen Entwässerungsversuchen zwar das letztere, nicht aber das erstere Hydrat gefunden wird. Die beobachtete große Beständigkeit des instabilen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mag seine Ursache darin haben, daß es zwar nicht mit dem kristallisierten  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (= Metakernit), wohl aber mit dem amorphen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als tieferer Abbaustufe im Gleichgewicht bestehen kann. Analogen Umständen verdankt das Nadeleisenerz, das gleichfalls kein stabiles Existenzgebiet besitzt, seine große Lebensdauer. — Votr.: Immerhin beabsichtigen wir, die direkt nicht faßbaren Gleichgewichtsdampfdrucke zwischen den Hydraten der Boraxreihe (10-, 5-, amorphes 2-Hydr.) und denen der Kernitfamilie (Kernit, Metakernit) indirekt (Extrapolation aus den Dampfdrucken der gesättigten Lösungen in den Umwandlungspunkten, Ostwaldsche Dampfdruckbeziehung, Lösungswärmen!) wenigstens angenähert zu ermitteln. Dann wird vielleicht zu erkennen sein, ob die entsprechenden, bisher unzugänglichen Reaktionen an sich möglich sind und etwa nur durch die auch anderweit sich so stark auswirkenden morphologischen bzw. strukturellen Eigentümlichkeiten des Kernits praktisch enorm behindert werden. — Stark: Wie ist die Tiefe der Lager des Kernits und ihr geologisches Alter? Ermöglichen nicht Lösungsgenossen eine primäre Bildung des Kernits? — Votr.: Etwa 100 m Tiefe; Tertiär, wahrscheinlich Obermiocän. Die primäre Kristallisation des Kernits aus Lösung ist grundsätzlich innerhalb seines Existenzgebietes, auch ohne Lösungsgenossen, durchaus möglich. — Kubelka: Das System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  weist große Analogie mit dem System  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  auf.  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist stets metastabil; trotzdem kristallisiert es — ohne Impfung — stets an Stelle des oberhalb 40° stabilen  $\alpha$ -Anhydrits.

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 48, 705 [1935.]

<sup>2)</sup> Vgl. auch H. Dostal u. H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B. 29, 299 [1935] u. H. Dostal, Mh. Chem. 67, 575, 637 [1935]. Vgl. ferner Trans. Faraday Soc. 32, Teil I, Januar 1936.

<sup>3)</sup> H. Dostal, Mh. Chem. 67, 63 [1935].

<sup>4)</sup> Vgl. H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. Abt. B, im Druck.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion über freie Radikale; Trans. Faraday Soc. 30, 3—248 [1934]; bes. die Artikel von R. Conval; E. Horn, M. Polanyi u. D. W. G. Style; F. A. Paneth; F. O. Rice usw.