

Beendigung der Züchtung wird die Hefe durch Abschleudern auf einer Becherzentrifuge (etwa 4000 Umdrehungen) von der vergorenen Würze getrennt, aufgeschlemmt, möglichst fest abgenutscht und bis zu ihrer Verwendung im Eisschrank aufbewahrt. Die so hergeführte Hefe dient als Aussaat für den jeweils 24 h später folgenden Hauptversuch in der Standardapparatur.

2. Züchtung in der Standardapparatur.

Vor Bestimmung der Hefeertragbarkeit technischer Nährsubstrate sollen zur Prüfung der Wirkungsweise der gesamten Apparatur einige Verhefungen in reiner Glucoselösung (Standardversuche) durchgeführt werden. Die Arbeitsweise mit technischen Hefenährlösungen ist im Prinzip dieselbe wie mit Glucose.

Bei den Standardversuchen mit Glucose wird in etwa 1%iger Zuckerslösung gezüchtet. Angewandt wird eine genau abgewogene, etwa 70 g betragende Menge Glucose, welche zusammen mit den Nährsalzen, bestehend aus: 2,600 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3,300 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,00 g K_2SO_4 und 1,50 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, in 5 l Leitungswasser gelöst wird¹⁵). Zusätze von Hefefaschenauszügen zum Einbringen von Spurenelementen erwiesen sich nicht als notwendig. Sämtliche für die Lüftungsversuche verwendeten Salze bzw. Lösungen sind vom Reinheitsgrad „zur Analyse“. Als Aussaathefe wurden 22 g frische, am Vortage in der beschriebenen Vorzüchtung herangezüchtete *Torula utilis* verwendet. Zu Beginn der Züchtung werden 1500 cm³ Leitungswasser sowie weitere 1,300 g Diammoniumphosphat vorgelegt und, nach Zugabe der in wenig Wasser aufgeschlemmten Stellhefemenge, 500 cm³ der Zuckernährsalzlösung zulaufen gelassen. In der ersten Stunde der Anzüchtung und der letzten halben Stunde der Ausreifung wird mit etwa 50 l Luft je Stunde belüftet. Die Anstelltemperatur beträgt 31–32° und wird in der übrigen Versuchszeit konstant bei 30° gehalten. Während der Hauptzüchtung wird dann mit 100–120 l Luft je Stunde belüftet. Der Säuregrad wird durch Zugabe einer 1,7 g Stickstoff entsprechenden Menge stark verdünnten Ammoniaks reguliert. Der Zulauf erfolgt, nach Ablauf der ersten Stunde beginnend, innerhalb von 6 h halbstündig, schubweise in gleichen Mengen. Die Züchtungsdauer beträgt insgesamt 8 h. Das pH ist zwischen 3,5 und 5 und der Säuregrad zwischen 0,08 und 0,20 zu halten.

Nach Beendigung der Züchtung wird die verheftete Flüssigkeit durch den Ablaufhahn in der Grundplatte abgelassen und sofort aufgearbeitet. Das Volumen der Hefesuspension wird dann genau bestimmt; zur Ausbeuteermittlung werden 3 l der ständig gut durchzumischende Flüssigkeit abgetrennt und auf der vorher beschriebenen Becherzentrifuge (4 Becher aus V2A-Stahl mit je 250 cm³ Inhalt) abgeschleudert. Die Hefe wird sodann mit Wasser aufgeschlemmt, quantitativ auf eine Nutsche gebracht, bis auf einen Wassergehalt von 74–76% trocken gesaugt und hiervon anschließend Trockensubstanz-, Asche- und Eiweißgehalt bestimmt.

Die abgeschleuderte hefefreie, vergorene Flüssigkeit kann zur Bestimmung des Gehalts an Restzucker und Gesamtstickstoff, Alkohol usw. verwendet werden.

Wird bei der Standardzüchtung von Glucose die erreichbare Höchstausbeute von 50–52% Hefetrockensubstanz, auf angewandte Glucose bezogen, gefunden, dann kann zur Verhefung der zu untersuchenden technischen Nährlösung geschritten werden.

¹⁵) Die Anwendung einer 70 g Glucose bzw. deren C-Gehalt entsprechenden Menge hat sich bei Gebrauch der Standardapparatur als durchweg günstig erwiesen. Selbstverständlich kann man auch, wenn es angebracht erscheint, mehr anwenden. Das Verhältnis der Nährsalzmengen zum angewandten Zucker, die entsprechende Wasserverdünnung usw. wird dann jedoch beibehalten.

Dabei sind die für den Standardversuch festgelegten Bedingungen sinngemäß der Eigenart des zu verhefenden Substrates anzupassen, bis das Ausbeuteoptimum erreicht ist. Dies kann i. allg. mittels einiger weniger Hefezüchtungen erzielt werden. So sind die anzuwendende Menge und der Verdünnungsgrad der Untersuchungslösung darauf einzustellen, daß bei der Züchtung etwa die gleiche Hefemenge zuwächst wie beim Standardversuch mit Glucose, d. h. etwa 35 g Hefetrockensubstanz. U. U. ist diese Menge durch einen Vorversuch zu ermitteln. Da sich der Begriff der Hefeertragbarkeit auf die Kohlenstoffquelle der Nährlösung bezieht, ist darauf zu achten, daß die übrigen Nährstoffe (Stickstoff, Phosphor usw.) im Überschuß vorhanden sind.

Je nach Art der Hefenährlösung ist diese noch vorzubereiten. So müssen Holzzuckerlösungen neutralisiert, Sulfitablaage gelüftet und neutralisiert werden usw. Die richtige Vorbehandlung der Nährlösung ist in vielen Fällen ausschlaggebend für den Grad der Hefeertragbarkeit.

In dem anzuwendenden Nährsubstrat werden nun wie bei der Standardzüchtung in Glucose die Nährsalze gelöst; falls die Nährsubstratmenge unter 5 l beträgt, wird mit Wasser auf 5 l aufgefüllt und die Züchtung nach Standardvorschrift durchgeführt. U. U. auftretende Schaumentwicklung ist durch Zusatz von möglichst wenig Gärfeft zu verhindern.

Der erhaltene Hefetrockensubstanzzuwachs wird auf eine bestimmte Menge der untersuchten Hefenährlösung, z. B. auf 1 l oder bei sirupartigem Ausgangsmaterial auf 1 kg, oder aber auf Trockensubstanz sinngemäß umgerechnet und stellt die Hefeertragbarkeit der betreffenden Nährlösung dar.

Die Brauchbarkeit der Standardapparatur und der Arbeitsweise hat sich sowohl in einschlägigen Laboratorien als auch in der Industrie in allen Fällen erwiesen.

Herrn Dr. Hugo Koch sowie Herrn Dr. Strathmeyer von der Deutschen Bergin A.-G., Mannheim-Rheinau, wurde im Sommer 1938 als ersten Gelegenheit gegeben, sich in unserem Laboratorium in die Methodik der Standardverhefung und der Futterhefenzüchtung einzuarbeiten. In der eigenen, durch unsere Glasbläserei beschafften Apparatur konnte die genannte Firma wichtige Aufgaben erfolgreich durchführen. Inzwischen ist die Apparatur u. a. von Dr. H. Scholler, von der Wirtschaftl. Vereinigung der dtsh. Hefeindustrie, von der Süddtsch. Holzverzuckerungs-A.-G., Regensburg, von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, von der Phrix-G. m. b. H., Hirschberg, und zahlreichen anderen Laboratorien beschafft und die Arbeitsweise zur Lösung aller möglichen Fragestellungen verwendet worden. Besonders aber in unserem Laboratorium sind außer Hunderten von Hefezüchtungen mit theoretischer Fragestellung, insbes. zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der biologischen Eiweißsynthese, viele Dutzende neuer und alter Substrate, die für die Verhefung als Kohlenstoff- oder Stickstoffquelle in Frage kommen, auf ihre Eignung zur Hefegewinnung untersucht worden, wobei es meistens auf die Ermittlung der „Hefeertragbarkeit“, also der jeweiligen Höchstausbeute ankam.

Wir nennen nur die Holzhydrolysat, gewonnen nach den inzwischen schon ziemlich zahlreich gewordenen Holzverzuckerungs- und Zellstoffverfahren, die bei der Vergärung verschiedener Rohstoffe anfallenden Industrieschleim, Pülphydrolysat, Abwässer der Faserpflanzenröste, Fischpreßwässer u. a. m.

Eingeg. 31. März 1941. [A. 24.]

Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Verwertung der Sulfitablaage

Von Dr. phil. EDUARD VON DRATHEN und Dr. rer. nat. HANS WALTHER

Laboratorium der Chemischen Fabrik Coswig-Anhalt H. Schraube

Bei dem großen Anfall des Lignins beim Holzaufschluß sind die großen Mengen bislang nicht verwertbarer Substanzen so aufzuarbeiten, daß sie als wertvolle Rohstoffe der Wirtschaft zugeführt werden können. Da dies nicht bei allen daraus gewonnenen Produkten der Fall ist, wurden im hiesigen Laboratorium erneut Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeiten der Ligninsulfosäure sowie die konstitutionellen Probleme angestellt.

Schon die technische Sulfitablaage stellt ja hinsichtlich Einheitlichkeit ein Problem dar. So erhielten M. Honig u. I. Spitzer bzw. Melander, Klason, Dorée u. Hall bei der Umsetzung mit Ba-Salzen Produkte, deren Bariumgehalt zwischen 9,20% und 11,56% Barium schwankte, obwohl sie von einem angeblich einheitlichen Ausgangsmaterial — Fichtenholz — ausgegangen waren. Sie nahmen daher an, daß entweder verschiedene Ligninsulfosäuren bestünden oder die eine oder andere Reaktion von der Sulfosäure nicht ohne Abbau vertragen würde. Der Summenformel von Klason, $\text{C}_{13}\text{H}_{50}\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Ba}$,

steht die Sulfosäure von Dorée u. Hall, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{S}$, gegenüber. Bei vorsichtiger Schätzung kann ein Molekulargewicht des Grundmoleküls mit 750–760 angenommen werden, so daß die Sulfosäuren um den entsprechenden Betrag höher liegen. Allerdings ist es bis jetzt noch in keiner Weise gelungen, eine eindeutige Formulierung des ganzen Molekülverbandes zu reproduzieren, da die üblichen Umbau- und Abbauprodukte sowie die ebulloskopischen wie kryoskopischen Messungen zu weit differierenden Ergebnissen führen. Reaktionen im alkalischen Medium führen zu Umsetzungsprodukten, die durch Auftreten neuer saurer Gruppen gekennzeichnet sind und die u. U. als Ausgangspunkt umfangreicher Studien dienen könnten.

Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann wirkt das Alkali auf die Ligninsulfosäure hydrolytisch ein, so daß unter diesem Gesichtspunkt erst eine OH-Gruppe gebildet wird, die vorher überhaupt nicht vorhanden war. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat steigt der Methoxylgehalt durch mehrmalige Methylierung fast auf das Doppelte.

Bei den im hiesigen Institut angewandten Substanzen handelt es sich in der Hauptsache um echte und unechte Derivate des Wasserstoffsuperoxyds und ihre Einwirkungsmöglichkeit auf die Ligninsulfosäure und deren Salze. Die hierbei erzielten Ergebnisse wurden durch umfassende Patente gesichert. So wurden bei der Einwirkung von Bariumsuperoxyd in saurer Lösung wesentlich andere Produkte erhalten als die, die bislang in der Reihe der Bariumsalze der Ligninsulfosäure bekannt waren.

Auch bei längerer Einwirkung von Ligninsulfosäure bzw. deren Natriumsalz auf BaO_2 allein entstand kein Umsetzungprodukt, da durch das Hydratisieren des Bariumsuperoxyds keine Umsetzungsmöglichkeit gegeben ist. Erst bei der gleichzeitigen Einwirkung von äquimolekularen Teilen BaO_2 und HCl auf ligninsulfosaures Natrium (technisch) konnte ein einheitlich definierbares Präparat erzielt werden, das 14,4% Barium enthielt und deutlich Kristallisationseigenschaften zeigte und das wir zunächst als „Sulfosaures Barium“ bezeichnen wollen. Es wurde mehrere Male aus heißem Wasser umkristallisiert, bis der Bariumgehalt konstant blieb.

Zur Darstellung wurden 1200 g technische Sulfitablauge mit 50% Wassergehalt (übliche Handelsware) mit 240—300 g BaO_2 verrührt und vorsichtig mit der berechneten Menge 25%iger HCl ausneutralisiert, wobei sich das Reaktionsgut stark erwärmt. Will man ein technisch genügend reines Material haben, so fällt man das Ba-Salz mit Alkohol aus (BaCl_2 kristallisiert nicht so rasch aus); der Ba-Gehalt liegt zwischen 15 und 18%. Durch Umkristallisieren aus Wasser oder Umfällen mit Alkohol kann man die reine Substanz erhalten, deren Wert bei 14—14,6% Ba liegt. (Kocht man zu lange, so tritt unweigerlich ein Ba-Salz mit 22% Barium auf.) Die Ausbeute liegt bei 600—620 g reinem Ba-Salz mit 14,4% Ba. Dieses Ba-Salz gibt einen Benzoylkörper, der deutlich von dem des Fuchsschen Ba-Salzes unterschieden ist. Das Ba-Salz mit 14,4% Ba hat einen Schwefelgehalt von 6,54%, während das Ba-Salz mit 22% Ba 4,6% Schwefel hat. Kocht man das Ba-Salz mit Na_2SO_4 um, so erhält man ein Na-Salz mit 6,9% Natrium. Weiterhin zeigt das Ba-Salz deutliche Unterschiede von dem ligninsulfosauren Barium von Klason. Die ebullioskopischen Bestimmungen geben Werte einer Einheit, die über 400 und unter 450 lagen. Ob es sich hierbei um das Äquivalent- oder Molekulargewicht handelt, konnte nicht festgestellt werden. Kocht man ligninsulfosaures Natrium mit Bariumhydroxyd (300 g 50%ige Lauge mit 195 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und neutralisiert nach dem Kochen die gelbe Lösung mit der auf $\text{Ba}(\text{OH})_2$ berechneten Menge Salzsäure, so entsteht wie bei Fuchs aber in höherer Ausbeute ein Bariumsalz mit 22% Ba; dabei wird jedoch der große Anteil an unlöslichen Produkten vermieden.

Das oben erwähnte sulfosaure Bariumsalz mit 14,4% Ba war dann das Ausgangsprodukt für unsere weiteren Reaktionen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß bei der Behandlung des Bariumsalzes oder der hieraus hergestellten freien Säure in stark salzsaurer Lösung mit H_2O_2 oder dessen Derivaten die Sulfosäuregruppe glatt herausoxydiert und in sehr hoher Ausbeute ein schwefelfreier Körper erhalten wird, der ebenfalls stark saure Eigenschaften zeigt und von großer Reaktionsfähigkeit ist, und den wir zunächst als „Roten Körper“ bezeichnen wollen.

Die Umsetzung erfolgt in der Weise, daß man als Ausgangsmaterial eine wässrige Lösung von 620 g reinem Ba-Salz mit einem Überschuß 25%iger HCl aufkocht, um das Barium abzuspalten, und in diese Lösung vorsichtig 250—300 cm³ 30%iges H_2O_2 einträgt. Die Reaktion setzt plötzlich bei 70—80° ein und muß durch Zugabe von wenig Alkohol gebremst werden, da sie durch starkes Schäumen leicht durchgeht. Man prüft nach einiger Zeit, ohne zu starke Kühlung eintreten zu lassen, ob Abscheidung des „Roten Körpers“ eintritt. Sollte dies nicht der Fall sein, so gibt man etwas konz. HCl hinzu und noch 50 cm³ H_2O_2 . Es tritt dann plötzlich der „Rote Körper“ auf, der sich zunächst als halbfeste Masse abscheidet und nach einiger Zeit als feste Substanz abfiltriert werden kann. Ausbeute aus 620 g rd. 500—520 g und geringe Mengen in der Mutterlauge, die für weitere Oxydationen benutzt wird. Der rote Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann zu einer hellgelben Substanz getrocknet.

Die bisher festgestellten Eigenschaften können wie folgt angegeben werden. Die Substanz ist praktisch schwefelfrei (die gefundenen Werte lagen bei 0,2—0,4% S), in heißem Wasser, Aceton und Essigester löslich und schäumt stark

in saurer Lösung. Mit Alkalien und Schwermetallen bildet sie Salze, die in Wasser unlöslich sind. Analysiert wurden das Ba-Salz mit 24% Barium und das Blei-Salz mit 34% Blei. Titrimetrisch wurde ein Na-Gehalt von 9,2% nachgewiesen. Weiterhin gibt der Körper ein Benzoylderivat, von dem ein Bleisalz dargestellt werden kann, womit bewiesen ist, daß es sich um eine Oxycarbonsäure handelt und die sauren Eigenschaften des Körpers nicht durch eine Häufung von phenolischen OH-Gruppen hervorgerufen werden. Die Methoxylbestimmung lag zwischen 1 und 2 Methoxylgruppen. Die Molekulargewichtsbestimmung gab einen Wert um 200—220 für die Einheit, wobei wieder offen gelassen werden muß, ob es sich um das Molekulargewicht oder Äquivalentgewicht handelt. Stellt man das Natriumsalz her und behandelt dieses wieder mit H_2O_2 , so wird es glatt zu niedermolekularen Produkten abgebaut, deren Untersuchung in Angriff genommen wurde.

Der Erfolg dieser Reaktion war überraschend und ist vielleicht umwälzend für die weitere Aufarbeitungsmöglichkeit der technischen Sulfitablauge, denn aus den bislang geführten Veröffentlichungen geht hervor, daß die oxidative Behandlung in Säure oder alkalischem Medium zum großen Teil zu hoffnungslosen Abbaureaktionen führte, wobei die niedermolekularen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren in geringer Ausbeute vorherrschten. Nur ganz vereinzelt wurden unter präparativ großen Schwierigkeiten Produkte erhalten, die z. T. nicht einheitlich waren und technisch keinerlei Verwertung fanden. Daher war es um so auffälliger, daß bei dieser stufenweisen Behandlung mit aktivem Sauerstoff, wobei zunächst die sauren Gruppen des Ausgangsmaterials durch Barium blockiert waren, ein Produkt entsteht, das in hoher Ausbeute anfällt. Dieses Ergebnis ist wichtig, da die Umsetzung mit dem mengenmäßigen Verbrauch sauerstoffabgebender Substanzen steht oder fällt.

Ohne hiermit eine vollständige Erschließung des Problems anzustreben, die im Rahmen unserer Untersuchung bislang überhaupt nicht geführt werden konnte, wurden folgende Verwendungsmöglichkeiten der Sulfosäure und des roten Körpers von uns untersucht bzw. sichergestellt.

1. Schädlingsbekämpfungsmittel. Bei der Prüfung auf Salzbildung hat sich gezeigt, daß das Bariumsalz der Sulfosäure und der rote Körper mit organischen Basen, z. B. Nicotin, unter Bildung wasserunlöslicher Salze reagiert, die eine wertvolle Bereicherung der bisher zur Verfügung stehenden Schädlingsbekämpfungsmittel darstellen. Außerdem geben die Körper eine Reihe von Niederschlägen mit Metallsalzen, die ebenfalls zu wichtigen neuen Produkten führen.

2. Gerbstoffe. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit wurde auf dem Gebiet der Gerbstoffe gefunden, wobei die Leichtmetallsalze sowohl von der Sulfosäure als auch von dem roten Körper auf ihre gerbbaren Eigenschaften untersucht werden sollen. Die Eigenschaften des roten Körpers liegen nämlich in dieser Richtung, wie konstitutionelle Untersuchungen gezeigt haben, und dürften somit zu einem vollwertigen Produkt auf dem Gebiete der pflanzlichen Gerbstoffe oder auf demjenigen der Gemische mit Metallen führen.

3. Baktericide und fungicide Mittel. Eine Reihe weiterer Untersuchungen erstreckte sich auf baktericide und fungicide Eigenschaften der Körper. Es soll weiter versucht werden, ob durch Veresterung und Darstellung anderer Derivate neue baktericide bzw. fungicide Mittel entstehen.

4. Vanillin. Außerdem sei noch auf eine Herstellungsmethode des Vanillins hingewiesen, die höhere Ausbeuten liefert als die bisher bekannten Reaktionsbedingungen, u. zw. führte kurzes Kochen mit starkem Alkali zu beträchtlichen Vanillinausbeuten; ob diese durch Hydrolyse noch weiter erhöht werden können, wird noch untersucht.

5. Kunststoffe. Sowohl die Sulfosäure und deren Salze als auch der rote Körper und dessen Salze zeigen ausgeprägte Neigung zu Kondensationsreaktionen. Weiterhin wurde bei der Sulfosäure eine starke Eigenkondensation beobachtet, deren Geschwindigkeit wesentlich höher liegt als diejenige der Ligninsulfosäure. Versetzt man z. B. die Sulfosäure mit geringen Mengen einer Mineralsäure und erhitzt auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine gelartige Masse ab, die unlöslich bleibt. Außerdem gaben die neuen Verbindungen

reine Phenol-, reine Aldehyd- und Phenol-Formaldehyd-Kondensate.

Die Kondensationsneigung des roten Körpers ist in saurer Lösung besonders ausgeprägt, wobei mit den üblichen Kondensatoren besonders helle Produkte erhalten wurden. Die Reaktionsfähigkeit ist derartig, daß die eigene Acidität dieses Körpers genügt, um z. B. die Kondensation mit Phenol-Formaldehyd derartig exotherm werden zu lassen, daß die Reaktion gebremst werden mußte. Damit ist die Verwendungsmöglichkeit auf dem Gebiete der Kunststoffe sichergestellt.

6. Schaummittel. Die wässrigen Lösungen des roten Körpers sind hell und dunkeln nicht nach, so daß das Schaumvermögen der Ligninsulfosäure, auf das man ursprünglich eine Verwendungsmöglichkeit aufbaute, auch hier schon bei

weitem übertroffen wird, und man nicht mehr gezwungen wäre, in derartig teerigen Lösungen zu arbeiten, um überhaupt eine Waschwirkung zu erzielen.

Die neu entstehenden Produkte stellen somit wertvolle Ausgangsmaterialien bzw. Rohstoffe für technische Prozesse dar, die im wesentlichen durch die vorher geschilderten Versuche gekennzeichnet sind.

Die hier ermittelten Anwendungsgebiete, wie z. B. Schädlingsbekämpfungsmittel, Gerbstoffe und Kunststoffe, werden in den verschiedensten Stellen einer eingehenden Nachprüfung unterzogen.

Schriftum.

E. Hägglund: Holzchemie 1939; W. Fuchs: Die Chemie des Lignins 1926.

Eingeg. 26. März 1941. [A. 25.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung am 24. April 1941.

Prof. M. v. Laue, Berlin: *Supraleitung*¹⁾.

Kamerlingh-Onnes, der als erster Temperaturen erreichte, die weniger als 10° über dem absoluten Nullpunkt liegen, verfolgte die Abnahme des metallischen Widerstandes bis herab zu diesem Temperaturgebiet, in dem bei manchen Metallen Supraleitung auftritt, d. h. der Widerstand unmeßbar klein wird (Pb, Sn, Hg). Die Temperatur, bei der die Supraleitung einsetzt, bezeichnet man als den Sprungpunkt, bei Hg z. B. 4,17° abs. Den höchsten Sprungpunkt hat nach bisherigen Kenntnissen die Verbindung Niobiumcarbid bei 10,1° abs.

Verzweigt man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom (Gleichstrom), so verteilt er sich nach der Kirchhoff'schen Regel über die Zweige gemäß deren Widerständen; je kleiner der Widerstand eines Zweiges, um so höher wird sein Anteil am Gesamtstrom. Grundsätzlich fließen alle Zweigströme in derselben Richtung der des von außen zugeleiteten Gesamtstromes. Sind die Zweige aber supraleitend, so versagt diese Regel, weil gar kein Widerstand da ist. Dann regeln, wie Vortr. 1932 aus dem Faradayschen Induktionsgesetz ableitete, die Induktionskoeffizienten die Verteilung, sowohl die Selbstinduktionen als die gegenseitigen Induktionen. Als Besonderheit ergibt sich dabei, daß jetzt einige Zweigströme dem zugeleiteten Hauptstrom entgegenfließen können; die anderen Zweigströme müssen dann insgesamt stärker sein als dieser, weil sie ja auch die Rückleitung der „bergauf fließenden“ Zweigströme zu übernehmen haben. Diese Folgerungen für die Verteilung auf 2 Zweige haben jetzt E. Justi u. Zickner im Kältelaboratorium der PTR. an Blei- und Zinndrähten geprüft. Sie finden durchaus Übereinstimmung mit den Formeln der Theorie; insbes. konnten sie den Fall verwirklichen, daß der eine Teilstrom dem zugeleiteten Gesamtstrom entgegenfließt. Ob kleine, nach wenigen Prozenten rechnende Differenzen noch auf Ungenauigkeiten der Messung beruhen, oder ob sie eine tiefere physikalische Ursache haben, soll die Fortsetzung der Versuche zeigen.

KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Colloquium am 6. Mai 1941.

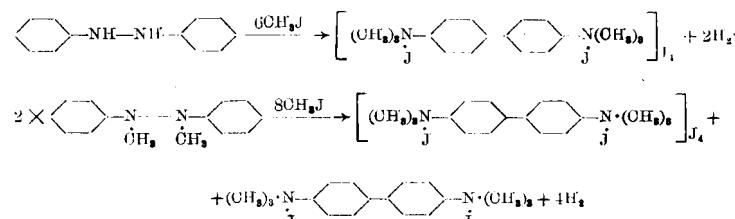
A. Pongratz, Berlin-Dahlem: *Zur Theorie der Benzidinum-lagerung*.

Die durch Säuren bewirkte Umlagerung des Hydrazobenzols wird dahin gedeutet, daß die Hydrazobenzolmoleküle dem Streben folgen, die Anordnung der CC-Doppelbindungen der Phenylreste konjugiert zu gestalten. Es wird darauf hingewiesen, daß die Verbrennungswärme des Hydrazobenzols etwa um 30 kcal/Mol größer ist als die des Benzidins. Die Regel des geringeren Energieinhaltes konjugierter Systeme gegenüber den Isomeren wird noch an den Beispielen Diphenylamin—4-Aminodiphenyl und 1,2-Diphenyläthan—Di-p-tolyl erörtert, die Übereinstimmung mit den UV-Messungen betont.

Die Schwierigkeit der Interpretation des Verlaufes der Umlagerung wird diskutiert, gleichviel, ob radikalische Zwischenprodukte, durch Dissoziation von Hydrazobenzol entstanden gedacht, angenommen werden oder ob etwa valenzchemisch gesättigte Zwischenstufen (Anilinsalz + Chinoniminderivat) als Reaktionsschema dienen²⁾. Die schönen Arbeiten von C. K. Ingold³⁾ und A. V. Kidd, die die völlige Identität des Schmelzdiagramms des Reaktions-

produktes aus einer äquimolaren Mischung von 2,2'-Dimethoxyhydrazobenzol + 2,2'-Diäthoxy-hydrazobenzol und jenem aus einer äquimolaren Mischung von 3,3'-Dimethoxy-benzidin + 3,3'-Diäthoxybenzidin gewonnenen, erweisen, brachten die Frage indessen nicht weiter.

Die seinerzeit begonnenen eigenen Untersuchungen⁴⁾ an Hydrazobenzol und Azobenzolen wurden fortgesetzt; durch Einwirkung von Methyljodid entstehen, gleichviel ob man von Azobenzol oder Hydrazobenzol ausgeht, identische Produkte. Der früher angenommene Reaktionsverlauf der Umlagerung wurde durch Aufnahme neuer Beispiele gesichert. So ergab insbesondere die Einwirkung von Methyljodid auf N,N'-Dimethyl-hydrazobenzol das gleiche Tetramethyl-benzidindijodmethylat-tetrajodid, allerdings nur in halbmolarer Menge, neben Tetramethyl-benzidindijodmethylat gemäß den folgenden Formelreihen:



Somit erscheint die frühere Annahme, daß die Aufspaltung der N-N-Brücke nach „erschöpfender Methylierung“ der Stickstoffatome innerhalb des positiv geladenen Ions erfolge, sehr wahrscheinlich gemacht.

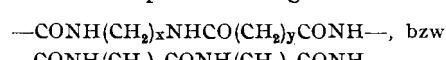
Der einwandfreie Nachweis des molekularen Wasserstoffes ist uns indessen noch nicht gelungen. Zurzeit werden die Hydrazonaphthaline und das Diphenylamin in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br. Colloquium über makromolekulare Chemie am 24. März 1941.

Anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. H. Staudinger veranstaltete die Förderungsgemeinschaft der „Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie“ am Freiburger chemischen Laboratorium eine Festzusage im Rahmen des allwöchentlichen Colloquiums über makromolekulare Chemie. Zum Vortrag gelangten zwei Themen, die dem Arbeitsgebiet der Forschungsabteilung besonders nahe stehen und über die im folgenden referiert sei.

Dr. H. Hopf, Ludwigshafen: *Über Superpolyamide und ihre Anwendungsgebiete*.

Die Superpolyamide sind die wichtigsten Vertreter unter den linear gebauten Polykondensationsprodukten, die durch Umsetzung von Verbindungen mit bifunktionellen Gruppen entstehen. Sie enthalten als charakteristischen Baustein die CO—NH-Gruppe, ähnlich daher in ihrem Aufbau den natürlichen Eiweißstoffen. Die Auffindung dieser interessanten Stoffklassen verdanken wir dem verstorbenen amerikanischen Forscher Wallace H. Carothers. Ihre Darstellung kann sowohl durch Umsetzung von zweibasischen Säuren mit Diaminen als auch durch Selbstkondensation von Aminosäuren erfolgen. Ihr Aufbau entspricht den allgemeinen Formeln:



Die Zahlen x und y müssen mindestens 4 Kettenglieder umfassen, da sonst Ringschlüsse im Molekül auftreten, die den linearen Bau stören würden.

¹⁾ Vgl. a. Justi u. Scheffers, diese Ztschr. 50, 314 [1937]. 53, 511 [1940].

²⁾ P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. 428, 76 [1922].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 984.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 423 [1940].