

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: *Supraleitung¹⁾.*

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. $4,17^{\circ}$ abs. Den höchsten Sprungpunkt hat nach bisherigen Kenntnissen die Verbindung Niobiumcarbid bei $10,1^{\circ}$ 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. Just 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.

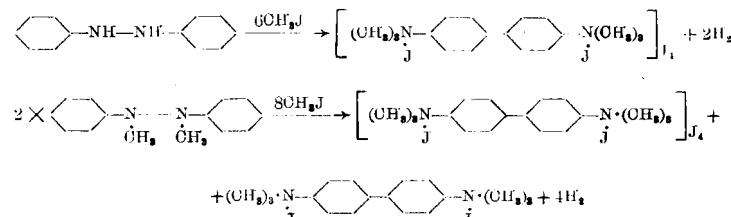
A. Pongratz, Berlin-Dahlem: *Zur Theorie der Benzidinumlagerung.*

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 Reak-

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-benzidindijodmethylen-tetrajodid, allerdings nur in halbmolarer Menge, neben Tetramethyl-benzidindijodmethylen 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.

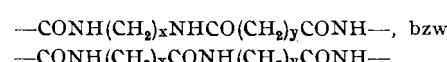
Der einwandfreie Nachweis des molekularen Wasserstoffes ist uns indessen noch nicht gelungen. Zurzeit werden die Hydrazonaphthaline und das Diphenylamin in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

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. Just u. Scheffers, diese Ztschr. 50, 314 [1937]. 58, 511 [1940].

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

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 984.

In unverarbeiteter Form stellen die Superpolyamide farblose, glasklare oder hornartig trübe Stücke dar, die beim Erwärmen fast schlagartig erweichen, also im Gegensatz zu den bekannten thermoplastischen Kunststoffen keinen höheren Plastizitätsbereich besitzen. Aus der dünnflüssigen Schmelze lassen sie sich zu langen Fäden ausziehen, die durch Streckung auf das Mehrfache ihrer Länge gedehnt werden können. Diese Streckung bewirkt eine Parallelorientierung der langen Fadenmoleküle, bei der nach röntgenographischen Untersuchungen von Brill die CO- und NH-Gruppen benachbarter Moleküle einander gegenüberliegen⁵⁾. Auf die Wechselwirkung dieser stark polaren Gruppen (Wasserstoffbrücken?) sind die ungewöhnlich hohen Zerreißfestigkeiten der Polyamidfasern zurückzuführen. So hat die von dem Dupont-Konzern in USA. fabrizierte Nylonfaser, die durch Kondensation von Hexamethylendiamin mit Adipinsäure hergestellt wird, eine mehr als doppelt so hohe Zerreißfestigkeit wie Naturseide.

Die Mehrzahl der Superpolyamide ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niederen Fettsäuren, Phenolen oder Säureamiden unlöslich.

Die Bedeutung der Superpolyamide als vollsynthetische Faser ist außer in der hohen Zerreißfestigkeit in der 250° übersteigenden Wärmebeständigkeit, leichten Anfärbbarkeit und vorzüglichen Wasserbeständigkeit begründet. In USA. wird die Nylonfaser schon im großen Umfange für die Herstellung von Damenstrümpfen und Wirkwaren benutzt. In Deutschland ist eine Superpolyamidfaser unter den Namen Perlon und Perluran in praktischem Gebrauch. Daraüber hinaus sind die Superpolyamide aber auch ausgezeichnete Kunststoffe, die sich nach allen möglichen Methoden verarbeiten lassen. In kompakter Form sind sie wertvolle Schnitz- und Drechselstoffs wie Horni und Elfenbein. Ferner lassen sie sich nach dem Spritzgußverfahren z. B. zu Knöpfen verarbeiten, die sich durch Mangel-, Bügel- und Kochfestigkeit auszeichnen. In weichgemachter Form haben die Superpolyamide lederähnliche Eigenschaften, wobei sie das natürliche Blankleder an Zerreißfestigkeit und Wasserbeständigkeit übertreffen.

Angesichts der großen Variationsmöglichkeiten, die im Aufbau der Superpolyamide bestehen, ist mit der Entwicklung einer großen Reihe von Spezialprodukten zu rechnen, deren Einsatz gegenüber den bisher verwendeten Naturprodukten wesentliche Fortschritte bringen wird.

Dr. O. Eisenhut, Berlin: *Das Bild der Cellulose im Elektronenmikroskop.*

Zwischen der nativen Cellulose (Baumwolle) und der umgefallten Cellulose (Kunstseide und Zellwolle) besteht ein prinzipieller Unterschied in dem Verhalten gegenüber 10%iger Natronlauge bei bestimmter Temperatur. Während z. B. bei 5° Baumwolle nur zu etwa 3% gelöst werden kann, gehen bei der regenerierten Zellwolle, und zwar sowohl bei den niederpolymeren als auch bei den nach Spezialverfahren hergestellten hochpolymeren (Cuprama, Lanusa, Schwarza) 80% und mehr in Lösung. Es ist daraus zu schließen, daß den Kunstfasern ein inneres verbindendes Element fehlt, das die Naturfaser im Gebrauch durch höhere mechanische Widerstandsfähigkeit im Vergleich zur Kunstfaser auszeichnet. Durch verschiedene Behandlungsarten von Naturfaser, z. B. Behandlung mit Salzsäure, Erhitzen im Sauerstoffstrom, lassen sich sämtliche Übergangszustände zwischen dem Verhalten der ursprünglichen Baumwolle bis zu dem der Kunstfaser herstellen.

Was sagt nun das Bild des Übermikroskops dazu? An Hand besonders hergestellter Präparate, deren Dicke für die Abbildung mittels Elektronen als besonders geeignet betrachtet werden kann (Mikrotomschnitte erwiesen sich als noch zu dick), konnte gezeigt werden, daß die Baumwolle aus feinen Faserbündelchen aufgebaut ist, deren kleinster Durchmesser bisher mit 0,02 μ als sicher erkannt ist. Eine Unterteilung der Fasersträngchen der Länge nach ist nicht sicher festzustellen. Ein 16 Tage altes Baumwollhaar zeigt bereits diese Fasersträngchenausbildung. — Im Gegensatz zu dem Befund bei der Naturfaser fehlt bei den normalen Zellwollen die Ausbildung der Fasersträngchen vollständig; bei Spezialzellwollen wie Cuprama, Lanusa, Schwarza ist diese wiederum mit höherem Polymerisationsgrad zunehmend zu erkennen. Während aber das übermikroskopische Bild deutlich ersehen läßt, daß die Fasersträngchen der Baumwolle unter sich einen gewissen Zusammenhalt besitzen (weshalb ein Splittern unter mechanischem Einfluß, z. B. Druck, nur selten festgestellt werden kann), zeigen die Spezialzellwollen eine viel lockerere, zur Ausbildung feinster Splitter neigende Struktur, parallel gehend mit der eingangs erwähnten höheren Löslichkeit in Natronlauge.

An Hand einer Reihe von Proben abgebauter Naturfasern läßt sich zeigen, daß durch die verschiedenen Abbauarten sich sämtliche Übergangszustände des Aussehens im Elektronenbild von der Naturfaser (geschlossene Faserbündel) bis zu den hochpolymeren Kunstfasern (gelockerte, zum Splittern neigende Faserbündel) herstellen lassen. Dies beweist, daß der Kunstfaser ein die Quer-

⁵⁾ Vgl. dazu die Rundschau notiz diese Ztschr. 54, 203 [1941].

festigkeit gebendes Element fehlt, das die natürliche gegenüber der künstlichen Faser auszeichnet, und daß es auch solchen Fasern (Cuprama, Lanusa, Schwarza) fehlt, bei denen Fasersträngchenbildung wie bei der Naturfaser festzustellen ist.

Wirtschaftsgruppe Brauerei und Mälzerei und Wissenschaftliche Station für Brauerei in München.

Tagung in München, 24. April 1941.

Dozent Dr. C. Enders, Wissenschaftl. Station für Brauerei in München: *Die brautechnische Bedeutung des Gerstenfettes.*

Über das Gerstenfett, das etwa 2,5% der Gerstentrockensubstanz ausmacht, sind bisher nur sehr wenig Untersuchungen durchgeführt worden; über seine brautechnische Bedeutung weiß man fast nichts. Es stellt eine gelbbraune viscose Masse dar; im Zustand der Zersetzung riecht es sehr unangenehm und schmeckt ähnlich wie Ricinusöl. Beim Mälzen wird ein Teil des Gerstenfettes verbraucht. Es ist hauptsächlich in der Aleuronschicht vorhanden und bleibt deshalb beim Maischen zum größten Teil in den Trebern. Das Gerstenfett daraus zu gewinnen, wie im Weltkrieg vorgeschlagen wurde, dürfte zu kostspielig sein und daher nicht in Frage kommen. Trotz verschiedener älterer Versuche, die für das Vorkommen einer schaumerstörenden Substanz in der Gerste sprachen, war der direkte Nachweis von Gerstenfett in der Würze und im Bier bis vor kurzem noch nicht gelungen. Vom Vortr. wurde in Zusammenarbeit mit der Praxis und der Industrie erstmalig gefunden, daß beim Zentrifugieren der Würze Gerstenfett in einer Menge von 20 g in 30 hl Vorderwürze und 5 g in 60 hl Nachgüssen zu erhalten war. Obwohl das Gerstenfett in einer verhältnismäßig sehr geringen Menge beim Maischen in die Würze gelangt, erregt es wegen seiner schaumerstörenden Eigenschaften das Interesse des Brauers. Bierschaum wird durch Fett in folgender Reihenfolge geschädigt: Butter, Olivenöl, Schweinefett, Butterschmalz, Gerstenfett. Die Anwesenheit von Gerstenfett in der Würze stellt eine Reihe von wissenschaftlichen Fragen. Erst nach deren Klärung kann entschieden werden, inwieweit die Entfernung des Gerstenfettes aus den Würzen durch Zentrifugieren für die Erhöhung der Bierqualität zweckmäßig ist. Wie Versuche in einer Brauerei mittlerer Größe zeigten, wird durch das Zentrifugieren der Vorderwürzen und der Nachgüsse die Schaumhaltigkeit der Biere erhöht. Die Frage, ob zur Erzielung eines edleren und mildernden Geschmackes eine vollständige oder nur teilweise Entfernung des Gerstenfettes vorteilhaft ist, müssen weitere Versuche in der Praxis klären.

Metall und Erz, E. V.

Vortragstagung der Bezirksgruppe Berlin am 7. März 1941.

Prof. Dr. A. Gumbrecht, Clausthal: *Bergbau Niedersachsens und seine Bedeutung für die deutsche Rohstoffversorgung.*

Niedersachsen, welches das Land zwischen Elbe, Harz, Teutoburger Wald und der Landesgrenze im Westen umfaßt, liefert je 20—30% der Förderung Großdeutschlands an Eisen- und Metallerzen, Kali- und anderen Salzen und einen noch größeren Anteil an Erdöl. Sämtliche Bergbaubetriebe haben eine außerordentliche Steigerung ihrer Erzeugung erfahren, wie z. B. das Rammelsberger Bergwerk bei Goslar und der Oberharzer Bergbau bei Bad Grund. Die Blei-, Zink- und Kupfererze des Harzes liefern ansehnliche Metallmengen für die deutsche Industrie. Das Problem der Eisenerzgewinnung lag in dem Auffinden billigster Abbauverfahren. Auch bei der Kaligewinnung in dem seit 1890 aufgeschlossenen und nach 1900 entwickelten Gebiet von Hannover werden wertvolle, besonders kalireiche Salze mit hohen Abbauleistungen im Tiefbau gewonnen.

Dipl.-Ing. P. Jordan, Frankfurt a. M.: *Theleverfahren zum Schmelzen von Zinkstaub.*

Die Gewinnung von Zink aus Zinkerzen in Muffelöfen bringt bekanntlich nicht den gesamten Zinkgehalt als flüssiges Zink aus, sondern eine beträchtliche Menge in der Form von Zinkstaub. Dieser Zinkstaub ließ sich bisher nicht einschmelzen, weil jedes Zinkteilchen von einer dünnen Oxydhaut umgeben ist. Soweit er nicht für chemische Zwecke Verwendung fand, wurde der Zinkstaub mit metallischen Verhüttungsabfällen (Traß) in den Verhüttungsprozeß zurückgegeben. Das *Thede*-Verfahren ermöglicht nun das Einschmelzen selbst des Zinkstaubes, weil eine von außen beheizte Drehtrommel verwendet wird, bei welcher jeder Luftzutritt zu dem Ofeninnern und damit zu dem erhitzten Zinkstaub, welcher sonst verbrennen würde, ausgeschlossen ist. Die Weiterentwicklung dieses seit einigen Jahren erfolgreich angewandten Verfahrens hat es ermöglicht, daß mit einer Drehtrommel täglich bis 11 t Zinkstaub und Traß auf Blockzink umgeschnolzen werden können. Infolge der niedrigen Schnelztemperatur des Zinks spielt der Brennstoffaufwand dabei eine untergeordnete Rolle.