

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.

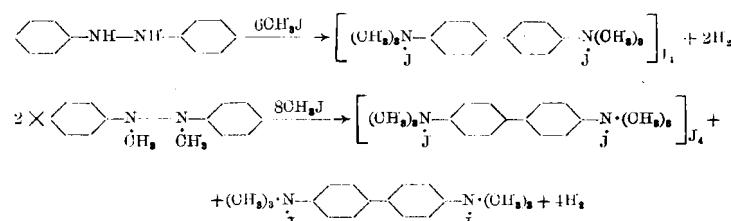
A. Pongratz, Berlin-Dahlem: *Zur Theorie der Benzidinumlagerung.*

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.

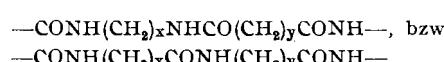
Der einwandfreie Nachweis des molekularen Wasserstoffes ist uns indessen noch nicht gelungen. Zurzeit werden die Hydrazonaphthaline und das Diphenylamin in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

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

²⁾ Vgl. a. Just u. Scheffers, diese Ztschr. 50, 314 [1937], 53, 511 [1940].

³⁾ P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. 428, 76 [1922].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 984.