

Es wird ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Bromid mit semicyclischer Doppelbindung, etwa das  $\alpha$ -Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid, (V) mit 2-(Dimethyl-amino-methyl)-cyclohexanon (VI) durch eine Grignard-Reaktion zum tertiären Alkohol VII zusammengefügt. Größere Schwierigkeiten bereitete die nächste Stufe, die Wasserabspaltung zu der Verbindung VIII, da alle üblichen Reaktionen zu Produkten führten, die keine konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen besitzen, sondern bei denen sich die neu entstandene Doppelbindung im Ring A befindet (wahrscheinlich von 4—5). Es gelingt aber zu der gewünschten Verbindung VIII zu gelangen, wenn man zuerst die tertiäre Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und dann mit festen Alkalien vorsichtig Bromwasserstoff abspaltet. Das Verfahren, das in seinem Prinzip von *Milas* und *Alderson* in Amerika angegeben ist, muß zu diesem Zweck experimentell grundsätzlich abgewandelt werden. Durch Abbau nach *Hofmann* erhält man schließlich über ein einheitliches, kristallisiertes Jodmethylat der Base VIII das Trien IX.

Das so gewonnene Trien ist in vielen seiner Eigenschaften den D-Vitaminen sehr ähnlich. Es besitzt praktisch dieselbe Ultraviolettabsorption mit einem Maximum bei 265 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 19000) wie das Vitamin D<sub>2</sub>, und es gibt alle chemischen Reaktionen, die das ungesättigte System angreifen, genau in der gleichen Weise. So wird Maleinsäureanhydrid ebenso angelagert wie beim Vitamin D<sub>2</sub>, und so entstehen auch bei der Oxydation mit Ozon oder mit Bleitetraacetat analoge Produkte. Die Modellsubstanzen liefern dabei auch Spaltstücke, die den Ring A enthalten und die wegen der Hydroxylgruppe an C<sub>4</sub> bei den D-Vitaminen bisher nicht isoliert werden konnten.

Von besonderem Interesse ist, daß die Modellsubstanz IX auch sterisch, in bezug auf die Lage der Substituenten an den Doppelbindungen, den D-Vitaminen entspricht. Dies konnte durch Ringschlußreaktionen bewiesen werden. Bei der Synthese ist also zufällig das richtige der vier möglichen cis-trans-Isomeren entstanden.

Schließlich wurde noch über erfolgreiche Vorversuche berichtet, die die Einführung der Hydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom 3 in die Modellsubstanzen ermöglichen soll.

## KWI. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 25. November 1941.

Dr.-Ing. Johannes Wotschke, Berlin-Dahlem: *Entwicklung und Entwicklungsrichtung des neuzeitlichen elektrischen Schmelzofens.*

Der Einsatz der elektrischen Energie in der Stoffumwandlung beginnt große, auch heute noch unausgeschöpfte Möglichkeiten zu eröffnen. Am Ende des neunzehnten Jahrhunderts liegen die allgemeinen Grundlagen einer Chemie der hohen Temperaturen fest. Der Weg zum technischen Großeinsatz bleibt aber mit dem der Energieerzeugung im neuzeitlichen Kraftwerk verbunden. Der erste Weltkrieg bedeutet einen wichtigen Abschnitt auf beiden Gebieten. Es entstehen die ersten großen Schmelzofenanlagen, besonders für Carbid-Kalkstickstoff, im Rahmen einer über die beschränkte Erzeugungsaufgabe bereits hinausgehenden Stoffwandlungstechnik. Die Folgezeit entwickelt die Einzelheiten dieser mit Leistungsentnahmen bis zu 30000 kW in einem Gefäß größten Energieverbraucher der Welt. Wesentlich aber ist die zunehmende Bedeutung ihres Erzeugnisses im Zusammenhang einer auf den Rohstoffen Kalk und Kohle außerordentlich sich entwickelnden Chemie der Kohlenwasserstoffe; sie führt zum Acetylenofensystem.

Die quantitativen Ausmaße neuzeitlicher Schmelzofenanlagen dürfen nicht über die Tatsache hinwegtäuschen, daß die Ausnutzung der mit der elektrischen Energie an sich gegebenen großen Möglichkeiten in ihnen noch unvollkommen erfolgt. An Bilanzbildern wird dabei besonders die Aufgabe des Abschlusses der im wesentlichen heute noch offenen Schmelzgefäße gegen die Umwelt, auf der anderen Seite die Notwendigkeit zweckmäßiger Rückgewinnung des hohen Schmelzwärmeinhaltes deutlich. Immerhin ergeben auch bemerkenswerte Vorschläge auf diesen Gebieten keine voll befriedigende Lösung. Kennzeichnend für den Einsatz der jungen, elektrischen Energie auf diesen Gebieten wird hier schließlich die auch auf Nachbargebieten aufgeworfene Frage nach grundsätzlich neuen, den Eigenschaften der elektrischen Energie gerechter werdenden Verfahren. Am Beispiel der Jahrtausende alten Verhüttung des Eisenerzes im Blashochofen und ihrer natürlichen Umstellung beim Ersatz der stoffgebundenen, langsam wirkenden Verbrennungsenergie durch die zu höchster Wirkung verdichtbare elektrische wird die Aufgabe angedeutet, auf neuen Wegen die Verdichtbarkeit der elektrischen Energie, d. h. die Möglichkeiten größter Reaktionsgeschwindigkeiten, ihre Reinheit, damit die Regelbarkeit des Verfahrensablaufes und ihre prinzipielle Ungebundenheit gegenüber Fragen der Ofenform zu verwirklichen.

Colloquium am 3. Dezember 1941.

Dr. A. Bartel, Berlin: *Statische Reibung in Beziehung zur Haftfestigkeit von Öl an Metallen.*

Reibung im allgemeinen ist nicht als Folge des Einhakens von Unebenheiten vorzustellen, sondern ist zu deuten als atomare Haftfähigkeit der Grenzschichten. Schmierung hat die Herabsetzung von Gleitenergie und Materialverlusten zu besorgen, insbesondere an

Stellen von Maschinen und Apparaten, an denen solche Verluste durch mechanische Reibung auftreten, wenn an ihnen Kräfte, zum Beispiel von bewegten auf ruhende Teile, übertragen werden. Reibungskurven von *Stribek* vermitteln ein Bild aller vorkommenden Schmierzustände: Der reinen Flüssigkeitsreibung, der gemischten Reibung, der Grenzreibung und der statischen Reibung. Im Gebiete der reinen Flüssigkeitsreibung tritt als maßgebende Größe lediglich die Zähigkeit des Schmiermittels auf. Schmierfähigkeit indes ist von der Zähigkeit (bereits nach *Woog*) zu trennen, was an Schmierstoffen gleicher Zähigkeit im Gebiete der gemischten Reibung experimentell erwiesen wurde, wobei der Reibungsbeiwert als Reziprokom der „Schmierfähigkeit“ für den Fall gegebener Werkstoffpaarung, Betriebstemperatur und Druck vermessen wurde. Die vielfältigen werkstoffmechanischen Vorgänge bei gemischter Reibung treten auf als Angriffe mechanisch-technologischer Art auf das Metall und als physikalisch-chemische Veränderungen des Schmierstoffs. Die Metallseite erleidet örtliche Deformation der Oberfläche, dadurch bedingte Verfestigung und stellenweise Kaltverfestigung; Hemmnisse werden durch Verformung, Zerstörung oder sonstige Vorgänge nicht umkehrbarer Art beseitigt. Die dabei auftretende Wärme wirkt sich ihrerseits ungünstig auf die Veränderungen im Schmierstoff aus. Polymerisation, Übermolekülbildung und Cracken, im Zusammenspiel von Druckviscosität und adiabatischer Kompression überlagern Einflüsse, die bedingt sind durch den Adsorptionszustand, Raumerfüllung und Gefügebildung der Moleküle im Öl. Durch Trennung der einzelnen Komponenten eine Analyse der Schmierfähigkeit zu erhalten, ist unmöglich. Vgl. untersuchte daher die Reibung geschmierter Oberflächen bei geringster Gleitgeschwindigkeit und bei Ruhe. Grenzreibung, als Übergangszustand zwischen Teilschmierung und statischer Reibung, ermöglicht bereits, das abwegige Verhalten von Schmierstoffen zu charakterisieren. Die statische Reibung indes vermittelt meßtechnische Vorteile und reproduzierbare Werte. An mehreren Versuchsölen konnte u. a. die „Schmierfähigkeit“ erläutert werden. Neben die bisherigen Methoden der Bestimmung der Haftfestigkeit von Öl an Metall, wie Benetzungswärme, Vermessung der Grenzflächen- und Oberflächenspannung sowie die Bestimmung des Dipolmoments von Ölen, tritt die statische Reibung als Integralverfahren hinzu, bei der sich alle maßgebenden Größen äußern. Die gefundenen „Temperaturkurven der statischen Reibung“ stellen unmittelbare Beziehungen zur Haftfestigkeit her, wobei eine Beeinflussung der Struktur dünner Schmierstofffilme durch die Natur der metallischen Unterlage, nach Beobachtungen an Endmassen verschiedenen Werkstoffs, außer Zweifel steht.

Colloquium am 9. Dezember 1941.

Prof. Dr. W. Finkelburg, Darmstadt: *Probleme des Hochstromkohlebogens.*

Die physikalischen und chemischen Vorgänge im gewöhnlichen Kohlebogen sind seit Jahrzehnten gut bekannt und haben zu weitgehender technischer Anwendung des Bogens in der chemischen Großindustrie geführt. Die Stromdichte dieses gewöhnlichen Gleichstrom-Kohlebogens stellt sich in Luft an der Anode auf maximal etwa 30 A/cm<sup>2</sup> ein; eine merkliche Verdampfung der Positivkohle findet bei dieser Stromdichte noch nicht statt. Steigert man aber die anodische Stromdichte auf 100 A/cm<sup>2</sup> und darüber, so setzt bei positiven Homogenkohlen wie bei Dichtkohlen beliebiger Dichtzusammensetzung eine stürmische Anodenverdampfung ein, und dieser in Gestalt der „Anodenflamme“ aus dem positiven Krater heraustretende, infolge seiner Temperatur von 5500 bis 6000° intensiv strahlende Dampfstrom ist das Hauptmerkmal des Hochstromkohlebogens. Während also beim Niederstrom-Kohlelichtbogen die glühende Anode den Hauptteil der Strahlung emittiert, strahlt beim Hochstrombogen im wesentlichen die Dampfschicht vor der Anode, wobei mit geeigneten Dochten (besonders Cerfluorid) eine Leuchtdichte über 100000 HK/cm<sup>2</sup> gegenüber maximal 20000 HK/cm<sup>2</sup> beim Niederstrombogen erreicht wird. Auch in seinem elektrischen Verhalten unterscheidet sich der Hochstrombogen erheblich von dem gewöhnlichen, allgemein bekannten Kohlelichtbogen: seine Brennspannung wächst mit zunehmender Stromstärke (steigende Charakteristik), hervorgehoben durch einen mit der Stromstärke wachsenden anomalen Anodenfall, der durch Sondenmessungen direkt nachgewiesen wurde.

Die physikalischen Verhältnisse der verschiedenen Formen des Hochstromkohlebogens (Charakteristiken, Potentialverteilung, Leuchtdichte, Gesamtstrahlung, Strahlungsausbeute, Temperaturen, Spektren, Materialverdampfung und Materialtransport im Bogen) wurden eingehend untersucht<sup>\*)</sup> und führten zu einem zunächst qualitativen Verständnis des Bogenmechanismus. Der mit einer mittleren Geschwindigkeit der Größenordnung 10<sup>8</sup> cm/s von der Anodenstirnfläche abströmende Anodenmaterialdampf bläst die im Anodenfall gebildeten positiven Ionen von der Anode fort und vergrößert daher dort die negative Raumladung und damit den Anodenfall. Die in diesem beschleunigten Elektronen liefern die zur Verdampfung und Dampfaufheizung auf 6000° erforderliche Energie. Der nach dieser Vorstellung erforderliche Zusammenhang zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit, Anodenfall und Anodendampfstrah-

<sup>\*)</sup> Z. Physik 112, 305 [1939], 113, 562 [1939], 114, 734 [1940], 116, 214 [1940], 117, 844 [1941].

lung wurde experimentell sichergestellt. Der nach Durchlaufen des Anodenfallgebiets von der Anode abströmende und sich dabei durch Strahlung abkühlende Anodenmaterialdampf bildet die Anodenflamme, deren Länge sich in Übereinstimmung mit der Beobachtung aus Strömungsgeschwindigkeit und Abkühlungsdauer abschätzen läßt.

Zu diesen von der Stromdichte an der Anode abhängenden Erscheinungen kommt beim Hochstrombogen über 80–100 A noch ein neuer Effekt hinzu, indem von dieser Stromstärke an die Bogen säule sich unter der Wirkung des eigenen Magnetfeldes des Bogenstroms in wachsendem Maß kontrahiert, wodurch die Stromdichte in der Säule auf 1000–4000 A/cm<sup>2</sup> und die Temperatur nach spektroskopischen Abschätzungen auf etwa 10000° steigt.

Der Hochstromkohlebogen stellt also mit einer Anodenflammentemperatur von 5500–6000° und einer Temperatur in der kontrahierten Säule von 10000° die Quelle der wohl höchsten, im Laboratorium in freier Atmosphäre erreichbaren Temperaturen dar. Da bei Einbringen beliebiger fester Stoffe in den Docht der Positivsäule diese verdampfen und in die Anodenflamme gelangen, und da in die kontrahierte Säule beliebige Gase und Dämpfe eingeblasen werden können, dürfte der Hochstromkohlebogen für die Chemie bei höchsten Temperaturen in Zukunft wertvolle Dienste leisten können.

## Institut für angewandte Photochemie an der T. H. Berlin.

Colloquium am Dienstag, dem 9. Dezember 1941.

U. Schmieschek: Der photographische Infraroteffekt von Silbersulfid.

Der Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen war schon seit langem Gegenstand der Forschung. Lüppo-Cramer untersuchte schon 1903 reine Silbersulfid-Emulsionen auf die Erzeugung eines latenten Bildes sowie dessen spätere Sichtbarmachung hin. Sheppard stellte den Einfluß von Senfölen und ähnlich gebauter Körper in der zur Emulsionsbereitung verwendeten Gelatine auf die Empfindlichkeit der photographischen Schicht fest. Luther untersuchte den Einfluß organisch gebundenen Schwefels auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen. Der Einfluß aktivierender Verunreinigungen der Gelatine auf die Empfindlichkeit der Emulsion ist bekannt. Maßgebend für alle Untersuchungen war wohl das Bestreben, die Empfindlichkeit der Silberhalogenidschichten durch den Zusatz von Schwefelverbindungen zu steigern.

Ausgangspunkt der Untersuchungen des Vortr. über die Rolle des Silbersulfids bei der Emulsionsbereitung waren rein physikalische Effekte: Silbersulfid ändert ähnlich wie Selen bei Bestrahlung seinen Widerstand. Bei Belichtung mit den Wellenlängen von 0,8 bis etwa 1,1  $\mu$  ist keine Widerstandsänderung zu beobachten. Unterhalb  $\lambda = 0,8 \mu$  sowie oberhalb  $\lambda = 1,1 \mu$  kann ein Absinken des Wider-

standes von Silbersulfid festgestellt werden. Die Silbersulfid-Widerstands-Photozelle zeigt ein Empfindlichkeitsmaximum zwischen den Wellenlängen von 0,8  $\mu$  und 1,1  $\mu$ . Es ist naheliegend, daß dem photographischen Primärprozeß der Effekt der Widerstandsänderung zugrunde liegt. Es muß vermutet werden, daß Silbersulfid ein latentes Bild zwischen  $\lambda = 0,8 \mu$  und  $\lambda = 1,1 \mu$  bildet. Der Versuch, das latente Bild des Silbersulfids zu entwickeln und damit nachweisbar zu machen, wurde zunächst an reinen Silbersulfid-Emulsionen ausgeführt. Die Versuche in dieser Richtung schlugen alle fehl. Man griff daher zur Verwendung unsensibilisierter Halogensilberschichten, die partiell sulfidiert wurden. Die unsensibilisierten Schichten wurden in Bädern von unterschiedlichem Natriumsulfidgehalt der Konzentrationen von  $1:10^2$  bis zu  $1:10^6$  10 min lang gebadet und im Spektrophographen ausgewertet. Die Entwicklung erfolgte physikalisch. Zur Fixierung wurde Cyankalium mit einem Zusatz von Natriumsulfid (zur Vermeidung von Silberauflösung) verwendet. Während die Grenzempfindlichkeit der nicht behandelten AgBr-Schichten bei etwa 700 m $\mu$  liegt, rückt diese Grenze bei den mit Na<sub>2</sub>S behandelten Schichten bis zur Wellenlänge  $\lambda = 1,1 \mu$  vor. Es kann eine starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Konzentration der zur Vorbehandlung verwendeten Bäder festgestellt werden. Bei starken Konzentrationen (1:100) ist die Schicht praktisch für alle Wellenlängen unempfindlich (auch im Gebiet der Eigenempfindlichkeit). Bei geringeren Konzentrationen fehlt die Eigenempfindlichkeit der Schicht, und es ist nur noch eine Zusatzempfindlichkeit im längerwelligen Spektralgebiet zu beobachten. Bei einer Konzentration von 1:1000 ist die Eigenempfindlichkeit gleich der Zusatzempfindlichkeit. Der „Infraroteffekt“, d. h. die Zusatzempfindlichkeit für lange Wellenlängen, ist am besten bei den Konzentrationen von 1:500 bis 1:2000 zu beobachten. Oberhalb und unterhalb dieser Konzentrationen kann ein unterschiedliches Abklingen des Effektes beobachtet werden.

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft

Vortrags- und Arbeitstagung vom 13. bis 16. Mai 1942 in Stuttgart

Hauptthema anläßlich des Hundertjahr-Jubiläums der Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie durch Robert Mayer

#### „Energie und Stoff“.

Bis jetzt sind folgende Hauptvorträge in Aussicht genommen:

1. Methoden und besondere Anwendungen der Thermochemie.
2. Die Thermodynamik der Lösungen.
3. Thermodynamische Rechnungen mit Hilfe von Standardwerten.
4. Thermodynamik und tiefe Temperaturen.
5. Energetik physiologischer Vorgänge.

## RUNDSCHAU

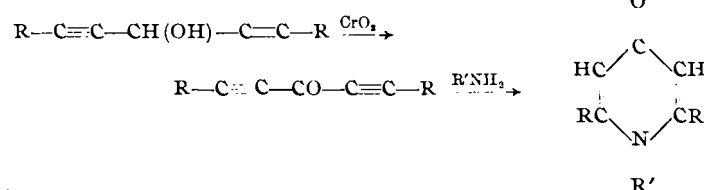
**Temperaturen bis zu 10000° im Hochstromkohlebogen** über 80–100 A liegen nach spektroskopischen Schätzungen in der kontrahierten Säule vor, während die Anodenflammentemperatur 5500–6000° beträgt. Das sind wohl die höchsten im Laboratorium in freier Atmosphäre erreichbaren Temperaturen. In den Docht der Positivsäule lassen sich beliebige feste Stoffe einbringen, die dann verdampfen und in die Anodenflamme gelangen; auch in die kontrahierte Säule kann man Dämpfe einblasen, so daß es möglich ist, das chemische Verhalten der Stoffe bei derart hohen Temperaturen zu studieren. — (W. Finkelnburg, S. 81 dieser Ztschr.) Ausführlicher Beitrag demnächst in dieser Ztschr. (25)

**Das Clusius-Dickelsche Trennrohr für thermische Polymerisation von Methan** benutzt K. Hirota, in der Erwartung, daß die an dem heißen Draht (1200–1300°) entstehenden freien Radikale, bevor sie sich zersetzen, aus der heißen Zone in die kalte sinken und sich dort polymerisieren, daß dagegen entstehender Wasserstoff wegen des geringeren Mol.-Gew. aufsteigt und aus dem Rohr ausströmt, während das Methan im Rohr bleibt, bis es am Draht reagiert. In der Tat wurde eine Maximalausbeute von 42% (bezogen auf eingesetztes Methan) an kondensierten Kohlenwasserstoffen erhalten, während andere Forscher, die Methan (allein oder verdünnt mit anderen Gasen) rasch durch erhitzte Porzellan- oder Quarzrohre leiteten, nur etwa 18% Ausbeute erhielten. Die festen und flüssigen Produkte wurden als höhere aromatische Kohlenwasserstoffe angesprochen. — (Bull. chem. Soc. Japan 16, 274 [1941].) (35)

**Die Trennung von Zuckern durch Hochvakuumdestillation ihrer Propionsäureester** beschrieben Ch. D. Hurd u. Mitarb. Es wurde gefunden, daß sich die Propionate weit besser als die Acetate für die Hochvakuumdestillation eignen. In dieser Form lassen sich nicht nur Mono-, sondern auch Di- und sogar Trisaccharide unzersetzt verflüchtigen. Die Propionate der Mono- und Disaccharide gehen bei 0,07–0,001 mm und Badtemp. 160–280° über.

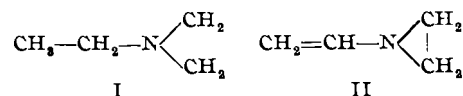
Die Trisaccharidpropionate werden, obwohl meist noch destillierbar, als Differenz (Einwaage-Destillat) oder als Rückstand bestimmt. Genauigkeit für Monosaccharide 1–2%, für Di- und Trisaccharide 2–4% bei Proben von 15–20 g. In Anwesenheit von Fructose ist, infolge teilweiser Zersetzung während der Destillation, eine Korrektur anzubringen. — (J. Amer. chem. Soc. 63, 2656, 2657, 2659 [1941].) (10)

$\alpha,\alpha'$ -Dialkyl- $\gamma$ -pyridone erhält man nach J. Chauvelier auf folgendem neuen Wege:



Aus Di-propinylcarbinol ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) erhält man so über das Di-propinylketon mit  $\text{NH}_3$  in guter Ausbeute Lutidon. — (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 212, 793 [1941].) (24)

**Die Umsetzung des  $\beta,\beta'$ -Dichlor-diäthylamins** mit metall. Natrium in Toluol in der Wärme führt zur Bildung eines Gemisches von N-Äthyl-äthylenimin (I) und N-Vinyl-äthylenimin (II):



Durch Hydrierung des Reaktionsgemisches mit Raney-Nickel erhält man das bisher unbekannte I in reiner Form als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>760</sub> 48,5–49°,  $n_D^{20}$  1,3938,  $d = 0,7583$ . Die Verbindung