

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Göttinger Chemische Gesellschaft.

221. Sitzung am 11. Dezember 1937.

Prof. W. Biltz, Hannover: „Molekularrefraktion von Gläsern.“

Vortr. berichtet über Untersuchungen, die er gemeinsam mit Weibke und Schroeder-Traeger in Fortsetzung früherer Arbeiten durchgeführt hat.

Zur Berechnung der Molekularrefraktion von Gläsern dient die einfache Beziehung

$$MR = (n-1) \frac{M}{d}$$

Die Verwendung der *Lorenz-Lorentz*-schen Formel führt zu denselben Ergebnissen. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird in verschiedener Richtung untersucht. Aus Messungen an Einzelsilicaten ergibt sich die Konstanz der Inkremente der einzelnen Oxyde, z. B. $SiO_2 = 12,48$; $Na_2O = 12,04$; $K_2O = 19,05$.

Die Additivität der Molekularrefraktionen gilt auch bei komplizierten Gläsern sehr genau. Die Differenz zwischen den gemessenen Werten und den aus der Zusammensetzung errechneten Werten

$$MR_{\text{ber.}} = \frac{a_1 MR_1 + a_2 MR_2 + \dots}{100}$$

beträgt durchschnittlich 0,1 %.

Den Praktiker interessiert in erster Linie eine Berechnung der Brechungsindices. Aus den Analysendaten und der Dichtebestimmung läßt sich n sehr genau berechnen. Die Abweichungen von den gefundenen Werten betragen nur wenige $\frac{1}{100}$ %. Diese Genauigkeit übertrifft sogar die Exaktheit der Additivität der Molekularrefraktionen in der organischen Chemie.

Etwas weniger exakt erweist sich die Additivität der Molvolumina. Die Abweichungen betragen etwa 1 %. Diese Differenz ist verursacht durch Packungseffekte, es ist daher der strukturelle Aufbau, d. h. die Packungsdichte, der Gläser in Rechnung zu setzen. Für Gerüstsauerstoff und anionischen Sauerstoff sind verschiedene Inkremente einzusetzen.

Dr. W. Awe: „Beiträge aus der Alkaloidchemie zur Doppelbindungsregel von O. Schmidt.“

Ausgehend von einigen Beispielen auf anderen Gebieten (D-Provitamine \rightarrow D-Vitamine, Di-Ergosterin \rightarrow Neoergosterin, Cantharidinsspaltung) zeigt Vortr. das verschiedene Verhalten von Papaverin und Tetrahydro-N-methyl-papaverin (Laudanosin) gegenüber milde wirkenden Oxydationsmitteln. Papaverin, bei dem die Doppelbindungen des Pyridinringes schützend wirken, wird nach J. Gadamer durch $Hg(II)$ -acetat nur in Papaverinol oder Papaveraldin übergeführt, während bei dem im Pyridinring hydrierten Laudanosin die Benzylseitenkette als Verätrumaldehyd abgespalten wird. Auch der Zerfall des Narcotins in Cotarnin und Meconin steht mit der Doppelbindungsregel im Einklang.

Eigene Versuche (mit H. Unger) betrafen 9-Benzyl-desoxy-berberin und 9-Benzyl-16,17-dihydro-desoxy-berberin. Während 9-Phenyl-desoxy-berberin und 9-Phenyl-16,17-dihydro-desoxy-berberin mit Jod- und $Hg(II)$ -acetat normal zu 9-Phenyl-berberin oxydiert werden, spalten die Benzyl-derivate die Seitenkette ab. Es entsteht Berberin. Die stereoisomeren 9-Benzyl-16,17-dihydro-desoxy-berberine weisen gewisse Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit auf.

Bei den Oxydationen einiger homologer Desoxy-berberine wurde beobachtet, daß unter bestimmten Bedingungen anstatt der 9-R-berberine isomere Tetra-dehydro-berberine entstehen.

Zum Schluß wird gezeigt, daß auch die Apomorphinbildung aus Morphin im Sinne der Doppelbindungsregel gedeutet werden kann.

Die Arbeiten werden demnächst im Archiv d. Pharmazie veröffentlicht.

Dr. H. Lettré: „Lage des Acelessigester-gleichgewichts in aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.“

Dr. Goubeau: „Analytische Verwendung des Raman-Effektes.“¹⁾

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 14. Februar 1938 im Hofmannhaus.

Dr. habil. Fritz Kröhnke, Berlin: „Über Nitrone.“

Die Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf reaktionsfähige Methylen- und Methingruppen kann zu Nitronen statt zu Azomethinen führen. Die Nitronbildung wird durch das Vorliegen einer Gruppe $C=C-CH-C=C$ begünstigt. Sie kommt durch Dehydrierung der Zwischenverbindung mit $-N-CH$ zustande. Es können, was bisher übersehen wurde,



auch Nitrone und Azomethine gleichzeitig auftreten; so bildet Nitrosobenzol mit Benzylcyanid auch Nitron. Nitrosodimethylanilin wirkt weniger stark dehydrierend. Eine dritte Möglichkeit zeigen Verbindungen mit $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CHHlg. \end{array}$ $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CH-Py-Hlg \end{array}$ und wohl auch $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CHO. \end{array}$ 9-Chlorfluoren und p-Nitrobenzyl-

chlorid spalten mit Nitrosoaryl und Lauge Halogenwasserstoff ab und liefern so direkt Nitrone (E. Bergmann, F. Barrow). Phenacyl-, Benzyl- und Diphenylmethyl-pyridiniumsalze, in denen die $N=C$ -Doppelbindung des Pyridins die hohe Reaktionsfähigkeit der Methingruppe bedingt, liefern meist quantitativ die zugehörigen Aldo- und Keto-Nitronen. Bemerkenswert sind die krassen Änderungen der Farbe, die Nitrone aus im Phenylkern verschieden substituierten Benzylpyridiniumsalzen aufweisen; sie finden sich bei den entsprechenden Azomethinen wieder. — Aus dem Phenylcyanmethylpyridiniumbromid wurde mit Alkali ein Betain der Formel I gewonnen, das einem neuen Typus angehört



metallisch grünlänzende Kristalle, in organischen Mitteln tiefrot löslich. — Mit Dimethylanilin geben die α -Ketoaldehyd-nitronen Verbindungen der Formel $R \cdot CO \cdot CH = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welche Leukobasen blauer Farbstoffe sind; diese ließen sich als Zinkchloriddoppelsalze isolieren.

Dr. habil. H. Carlsohn, Leipzig: „Über das Verhalten von organischen Substanzen an Ton und verwandten Stoffen.“²⁾

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berliner Bezirksgruppe. 19. November 1937.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Dipl.-Ing. Büchting, Berlin: „Meß- und Regeleinrichtungen in der Zellstoff- und Papierindustrie.“

Nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen der Zellstofferzeugung nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren bespricht Vortr. an Hand zahlreicher Lichtbilder die wichtigsten Stellen der Fabrikation, an denen Meß- und Regeleinrichtungen eingesetzt werden. Das Sulfatverfahren ist als kontinuierliches Verfahren, das mit Rückstrom der Materialien arbeitet, in dieser Hinsicht noch interessanter als das Sulfitverfahren. Von den Einrichtungen des Kesselhauses beschreibt Vortr. insbesondere die elektrische Kesselsteuerung, die Wirkungsweise des Steuerrelais, den zum Verbrennen des Abfallholzes benutzten Siegborn-Kessel und den Betrieb des mit Abfalllauge beheizten Tomlinson-Ofens, der es der Sulfatzellstoffindustrie ermöglicht, sich fast ganz von den eigenen Abfällen zu erhalten. Vortr. geht dann auf die Regulierung von SO_2 -Gehalt und Temperatur bei der Herstellung der Sulfitkochlauge sowie auf die Regulierung des Kochprozesses selbst ein. Da die Abnehmer des Zellstoffs fast noch mehr Wert auf die Gleichmäßigkeit der Qualität als auf die Qualität selbst legen,

¹⁾ S. diese Ztschr. 51, 11 [1938].

²⁾ Der Vortrag erscheint demnächst als Aufsatz in dieser Ztschr.

sind in den nordischen Staaten jetzt alle Sulfatfabriken mit Programmreglern ausgerüstet, bei denen die Temperaturkurve während der Kochung selbsttätig von einem Meßwerk nach einem Zeitprogramm eingestellt wird. Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß bei der Papiermaschine bzw. Trockenmaschine die Frage der Feuchtigkeitsregelung und Stoffdichteregelung noch nicht befriedigend gelöst ist.

Berichtigung

zum Referat über den 13. Deutschen Physiker- und Mathematikertag in Bad Kreuznach (vgl. diese Ztschr. 51, 21 [1938], Vortrag *Fleischmann*):

1. Die mit dem Cyclotron bisher erreichten Teilchenenergien und Teilchenstromstärken sind:

Protonen: $11 \cdot 10^6$ eV mit $5 \cdot 10^{-6}$ A

Deuteronen: $6 \cdot 10^6$ eV mit $5 \cdot 10^{-6}$ A

α -Teilchen: $11 \cdot 10^6$ eV mit $0,1 \cdot 10^{-6}$ A

2. Im Absatz 3 der rechten Spalte auf S. 21 ist der Ausdruck „Gammafunktion“ durch „Gamov-Funktion“ zu ersetzen.

3. Statt der Bezeichnung „Deuton“ für das positive Atomion des Wasserstoffs mit der Masse 2 hat sich die Bezeichnung „Deuteron“ mehr und mehr durchgesetzt und soll von jetzt an auch in dieser Zeitschrift der Einheitlichkeit wegen ausschließlich verwendet werden.

NEUE BÜCHER

Die Welt der Strahlen. Herausgegeben von H. Woltreck, enthaltend: P. Debye (Grundlagen der Strahlungsphysik, mit W. Ramm), H. Wintz (Strahlen im Dienst der Heilkunde), H. Pfeleiderer (Bioklimatische Bedeutung der Strahlen), W. Friedrich (Organismenstrahlung, mit H. Schreiber), W. Kolhörster (Höhenstrahlung) und U. Dehlinger (Technische Anwendung der Strahlen). Verlag Quelle und Meyer, Leipzig 1937. 305 S. Preis geh. RM. 14,—, geb. RM. 15,—.

In dem Sammelwerk werden alle als Strahlung bezeichneten Erscheinungen behandelt, also die Strahlen des radioaktiven Atomzerfalls und die elektromagnetischen Strahlen jeglicher Wellenlänge, aber darüber hinaus auch der Ultraschall, und wer etwa an krebserzeugende „Erdstrahlen“ glaubt und um „Entstrahlung“ besorgt ist, wird auch noch in einem besonderen Kapitel eines Besseren belehrt. So wird der sehr inhaltreiche Band jedem Leser viel Neues bieten. Der Chemiker findet in ihm von seinem eigentlichen Fach nur verhältnismäßig wenig (z. B. die Photographie), aber manche Anknüpfung zur Biologie und zur Physik. Besonders die zusammenfassende Darstellung der biologischen Strahlenwirkungen und der auf sie aufgebauten Therapien kann dem Chemiker mancherlei Anregung geben, und jeden naturwissenschaftlich ernsthaft interessierten Laien wird sie interessieren. Die Darstellung ist so, daß man ihr mit geringen physikalischen Kenntnissen überall folgen kann.

Günther. [BB. 20.]

Chemisches Laboratorium. Anleitung zur Einrichtung und zum Selbstbau der erforderlichen Apparate von K. Thöne. 78 Seiten mit 89 Zeichnungen, 8 Photographien und 1 Modellbogen. Verlag Otto Maier, Ravensburg. Preis kart. RM. 2,—.

Dieses für die Jugend geschriebene Büchlein aus der bekannten Sammlung „Spiel und Arbeit“ enthält Anleitungen für die Einrichtung eines behelfsmäßigen chemischen Laboratoriums und für die Selbstanfertigung von Laboratoriumsgegenständen und -apparaten zur Durchführung chemischer Grundversuche. Beschrieben werden unter anderem die Herstellung von Stativen, Reagensglasgestellen, Gasentwicklungsapparaten, Gaswaschflaschen, pneumatischen Wannen, Gasometern, Spritzflaschen, Destillations- und Diffusionseinrichtungen, Aräometern, Büretten, Wasserstrahlpumpen, Wasserstrahlgebläsen, elektrischen Öfen, Apparaten zur Elektrolyse von Lösungen, von geschmolzenen Salzen, zur Erzeugung dunkler Entladungen usw., sowie eine Reihe damit auszuführender Versuche: Diffusion des Wasserstoffs, Titration von

Natronlauge, Messung des osmotischen Drucks, Knallgasentwicklung, Chloralkalielektrolyse, Ozonerzeugung, Darstellung von Calciumcarbid im elektrischen Ofen, Gewinnung von Magnesium durch Elektrolyse geschmolzenen Carnallits usw.

Das Büchlein dürfte als Anweisung für eine jugendliche Arbeitsgemeinschaft unter der anregenden Leitung eines erfahrenen Experimentators wohl am besten seinen Zweck erfüllen. Andernfalls setzt es das gründliche Studium eines gediegenen Lehr- und Experimentierbuches voraus.

E. Wiberg. [BB. 22.]

Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen. Band XII: Technische Thermodynamik. Zweiter Teil. Von Prof. Dr.-Ing. Fr. Bosnjakovic. 290 Seiten, 24 Seiten Aufgaben und Lösungen. Mit 243 Abbildungen. Dazu Diagramme (Tafeln I bis VII). Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937. Preis geh. RM. 18,—, geb. RM. 19,—. Mappe mit 7 Diagrammtafeln RM. 8,—.

Dieser zweite Teil setzt in sehr schöner Weise den bereits früher¹⁾ besprochenen ersten Teil einer neuen Einführung in die technische Thermodynamik fort. Der vorliegende zweite Teil ist von hervorragender Bedeutung für den Chemiker, da er zahlreiche wichtige industrielle Vorgänge, u. a. Trocknung, Verdampfungsprozesse, Destillation und Rektifikation, Absorption, in außerordentlich klarer und durch Diagramme besonders anschaulicher Weise behandelt. Die Betrachtung der Entropieänderung führt zur Feststellung der sehr großen Energieverluste bei solchen Prozessen infolge der mangelnden Umkehrbarkeit. Für eine Anzahl wichtiger Zweistoffgemische: Feuchte-Luft bzw. Wasserdampf-Luft, Wasser-Ammoniak, Wasser-Äthylalkohol, Stickstoff-Sauerstoff, sind Wärmeinhalt-Zusammensetzungs- und Entropie-Zusammensetzungs-Diagramme auf großen Tafeln mitgegeben. Die Behandlung des chemischen Gleichgewichtes und des Wärmesatzes von *Nernst* wird den Chemiker nicht befriedigen; um so mehr muß die außerordentlich glückliche Hand anerkannt werden, mit der der Verfasser uns in die Thermodynamik der Zweistoffsysteme im Hinblick auf die erwähnten industriellen Arbeitsverfahren einführt.

O. Fuchs. [BB. 149.]

Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Von Prof. Dr. J. A. Hedvall. 234 Seiten mit 50 Abbildungen. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938. Preis geh. RM. 18,—; geb. RM. 19,20.

Das junge Gebiet der Reaktionen im festen Zustande hat in dem letzten Jahrzehnt einen sehr großen Aufschwung erhalten. Sehr viel Material ist gesammelt und liegt in den verschiedensten Zeitschriften verstreut vor. Es ist daher ein großes Verdienst, daß *Hedvall*, der in allervorderster Front in der Erforschung dieses Gebietes steht, seine große Erfahrung zur Verfügung gestellt, alles kritisch gesichtet und in einer Monographie zusammengefaßt hat. Das ist um so erfreulicher, als kurz vorher das Werk von *Jost* über „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen“²⁾ erschienen ist, das sich hauptsächlich mit dem Primärprozeß befaßt. Beide Bücher ergänzen sich daher in ausgezeichnete Weise.

Der erste Teil behandelt zunächst den allgemeinen Aufbau der festen Stoffe und gibt einen Überblick über die Strukturlehre der anorganischen kristallisierten Verbindungen, weil diese die Grundlage für die Erkenntnis der Reaktionsfähigkeit der Kristalle abgibt. In dem zweiten Teil, der in großen Zügen nach der zeitlichen Entwicklung des Forschungsgebietes aufgebaut ist, werden die gesamten Reaktionen beschrieben, dabei auch unter anderem ihre Beeinflussung durch äußere und innere Faktoren, die reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten und die wichtigen aktiven Zustände, die bei Beginn einer Reaktion auftreten. Der dritte Teil befaßt sich mit einigen technisch wichtigen Umsetzungen, wie spezielle Platzwechselreaktionen, Reaktionen aus dem Gebiete der Silicatchemie sowie Sinterungserscheinungen.

Das Buch ist flüssig und verständlich geschrieben. Man liest es mit großem Genuß und erkennt, was schon alles geleistet ist und welche wichtigen Beziehungen zu anderen Forschungsrichtungen bestehen, so daß es warm empfohlen werden kann.

W. Jander. [BB. 18.]

¹⁾ Chem. Fabrik 9, 188 [1936].

²⁾ Diese Ztschr. 50, 828 [1937].