

Doz. Dr. G. Schiemann, Hannover und Köln: „Die Eigenschaften aromatischer Fluor-Verbindungen.“

Durch das vor nunmehr 10 Jahren von G. Balz und dem Vortr. gefundene Borfluoridverfahren ist das Gebiet der aromatischen Fluorverbindungen wesentlich leichter zugänglich geworden, so daß ein Überblick über die Eigenschaften derjenigen Verbindungen, die Fluor an einem Benzol- oder anderen aromatischen Kern gebunden enthalten, gegeben werden kann. Für die chemischen Eigenschaften gilt, daß die Verbindungen sich „normal“ verhalten. Ihre Eigenschaften sind bedingt durch festes Haften des Fluors am Kern; für den Vergleich von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sind maßgebend die Stellung des Fluors im Periodischen System und seine Eigenschaften als Anfangsglied der Halogenreihe. 1. Die meisten Reaktionen verlaufen ohne Störung durch das vorhandene Fluor und ohne daß es abgespalten wird, so die Reduktion von Nitroverbindungen, die immer möglich ist, auch beim 2-Fluor-1-nitro-naphthalin, ferner Teilreduktionen von Dinitroverbindungen und katalytische Reduktionen der Nitrogruppe, sodann Halogenierungen am Kern und an der Seitenkette; besonders wurden letzthin Fluorbenzyl- und -benzalverbindungen für weitere Reaktionen dargestellt. Bei Oxydationen von Diphenyl- und Naphthalinverbindungen wird vielfach ein Kern, der Fluor enthält, leichter angegriffen als ein fluorfreier. Grignardierungen von Fluor-Brom-Verbindungen sind geeignet, Fluorreste einzuführen, da nur das Brom reagiert. Umsetzungen mit Fluoranilinen und Kondensationen sind ebenfalls allgemein durchführbar: Oxydiphenyläther wurden besonders zur Prüfung der Frage nach baktericiden Eigenschaften hergestellt; Reimer-Tiemann-Synthesen, die englische Forscher auf m-Fluorphenol angewendet hatten, führten vom p-Fluorphenol zu einer neuen Fluosalicylsäure vom Schmp. 183°; als fruchtbar erwies sich die Umsetzungsfähigkeit von Fluoraldehyden, die Fluorphenylalanine, auch Fluortyrosine und ein Fluorthryonin ergab. Letzteres steht im Zusammenhang mit dem jodhaltigen Hormon der Schilddrüse Thyroxin. 2. Bei Substitutionen am Kern aromatischer Fluorverbindungen dirigiert Fluor nach p.

Das zeigte sich bei Nitrierungen, Sulfonierungen, Halogenierungen usw. Wegen der ausgesprochenen p-Wirkung, gegen die die o-Wirkung ganz zurücktritt, ist ein Vergleich der „Direktionskraft“ von Fluor mit der von Brom und Chlor bei p-Fluor-Halogen-Benzolen ungeeignet. 3. Es gibt Fälle, in denen Fluor einen besonderen Einfluß zeigt. So wurde eine Hinderung beim Abbau von o-Fluor-benzoësäure nach Hofmann, Curtius oder E. Schmidt durch das o-ständige Fluor beobachtet. N-Chloryl-o-fluorbenzamid konnte rein gewonnen werden. Ferner wird nach Untersuchungen von Hodgson und Nixon 4-Fluor-2,6-dibrom-anisol durch Salpetersäure im Gegensatz zu anderen Trihalogenanisolen nicht nitriert, sondern zu Dibrom-chinon oxydiert. 4. Ein Austausch von Fluor, besonders ein hydrolytischer, ist i. allg. schwer. Durch o- oder p-ständige Nitrogruppe wird Fluor natürlich gelockert. Da Chlor im gleichen Falle leichter abspaltbar ist als Brom und Jod, nimmt es nicht wunder, daß Fluor noch leichter entfernt werden kann. Immerhin ist p-Fluornitrobenzol mit methanol-alkoholischer Kalilauge nicht so leicht in p-Fluoranisol überzuführen, wie amerikanische Forscher angaben. Es gelang nicht, durch Nitrierung von Fluorbenzol zu Pikrylfluorid zu gelangen. Die Festigkeit der C-F-Bindung erhellt aus der Betrachtung physikalischer Eigenschaften der aromatischen Fluorverbindungen. Von diesen wurden erwähnt 1. Dichte und Atomvolumen, 2. Refraktion, 3. Siedepunkte, 4. Schmelzpunkte. Im Zusammenhang damit konnte darauf hingewiesen werden, daß bereits früher mit L. und W. Klemm betont worden ist, daß Fluorverbindungen durchaus den Charakter von Halogenverbindungen haben, allerdings dadurch charakterisiert sind, daß Fluor wesentlich näher dem Wasserstoff steht als die anderen Halogene. Die Feststellung physiologischer Eigenschaften und pharmakologische Untersuchungen leiden darunter, daß noch keine einwandfreie Methode zur Bestimmung kleinsten Mengen Fluor in Blut, Harn oder sonstigen Körperflüssigkeiten sowie Geweben bekannt ist. Immerhin sind Anhaltspunkte für eine mögliche therapeutische Verwendung von Fluorverbindungen, auch aromatischen, gegeben. Deren Giftigkeit ist dabei zu beachten.

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT.

Auswärtige Tagung.

Sonntag, 20. September.

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „Vom Fluor und seinen Verbindungen“ (Experimentalvortrag)¹⁾

Vortr. gibt eine gedrängte Übersicht über die Entwicklung und das Ergebnis all seiner Arbeiten mit Fluor und dessen Verbindungen. Die Möglichkeiten der Gewinnung von Fluoriden, welche vor allem die Umsetzung von Chlorverbindungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bietet, und die Besonderheiten, welche bei der elektrolytischen Gewinnung von Fluor zu beachten sind, werden erörtert. Die Darstellung einiger der erstmalig hergestellten Fluoride, wie z. B. WF₆, IrF₆, NF₃, O₂F₂, OF, ClF, und verschiedene besonders interessante Reaktionen werden gezeigt. Schließlich wird auch noch der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis von den stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen gestreift. Im ganzen Bereich der Fluorchemie finden sich noch so viele Lücken des Wissens, daß für weitere Forschungsarbeit überreiche Gelegenheit gegeben ist.

Prof. Dr. O. Hahn, Berlin: „Künstliche Radioelemente durch Neutronenbestrahlung; Elemente jenseits Uran“²⁾.

Von den Methoden, künstliche radioaktive Atomarten herzustellen, sind die mittels Neutronenbestrahlung der allgemeinsten Anwendung fähig. Man kennt dabei bisher drei verschiedene Umwandlungsprozesse und zwar: Einfangen des Neutrons unter gleichzeitiger Abspaltung eines Heliumkerns; Einfangen unter gleichzeitiger Abspaltung eines Wasserstoff-

¹⁾ Vgl. hierzu Ruff, „Neues aus der Chemie des Fluors“, diese Ztschr. 46, 739 [1933]; „Neue Fluoride“, ebenda 47, 480 [1934]; „Das Nitroxyfluorid — NO₂F“, ebenda 48, 238 [1935].

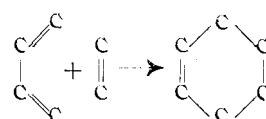
²⁾ Vgl. hierzu Hahn u. Meitner, Künstliche radioaktive Atomarten aus Uran und Thor, diese Ztschr. 49, 127 [1936].

kerns; schließlich Einfangen des Neutrons ohne gleichzeitige Teilchenemission. Im letzten Falle entstehen also aus den bestrahlten Atomen isotope, instabile Atomarten. Dieser Anlagerungsvorgang verläuft besonders gut mit verlangsamten Neutronen und wird vor allem bei schwereren Elementen beobachtet.

Es sind heute künstliche Atomarten fast aller bekannten chemischen Elemente dargestellt, darunter solche mit verhältnismäßig großen Halbwertszeiten, die ein Arbeiten mit ihnen als „Indikatoren“ ermöglichen. — Besonderes Interesse beanspruchen die Vorgänge beim Thorium und Uran. Bei der Bestrahlung dieser natürlichen Radioelemente entstehen nicht nur einzelne Umwandlungsprodukte, sondern ganze Umwandlungsreihen. Beim Uran wurden auf diese Weise künstliche „Trans-Urane“ gewonnen, denen die Ordnungszahlen 93—96 zuzuschreiben sind. Diese neuen Atomarten werden etwas eingehender besprochen.

Prof. Dr. O. Diels, Kiel: „Dien-Synthese und Selen-Dehydrierung in ihrer Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie.“

Die „Dien-Synthese“ beruht in ihrem typischen Verlauf auf der Anlagerung gewisser ungesättigter organischer Systeme an „Diene“ aller Art:



also letzten Endes auf der Neigung zur Bildung von Sechsringen. Sie zeichnet sich vor nahezu allen anderen Aufbaumethoden der organischen Chemie dadurch aus, daß sie i. allg.

freiwillig — ohne Katalysatoren oder Kondensationsmittel — bei Zimmertemperatur verläuft. Sie spielt daher seit der Zeit ihrer Entdeckung vor 10 Jahren nicht nur als unvergleichliches Aufbauprinzip für carbo- und heterocyclische Verbindungen eine von Jahr zu Jahr steigende Rolle, sondern hat sich auch für das große und wichtigste Gebiet der organischen Chemie, für die Konstitutionsaufklärung, zu einem unentbehrlichen Forschungsinstrument entwickelt, wie man an der Strukturaufklärung zahlreicher Naturstoffe sieht. In dieser Beziehung hat sich ein zweites Forschungsprinzip, die „Selen-Dehydrierung“, die ebenfalls seit 10 Jahren bekannt ist, nicht minder hervorragend bewährt und ihre Überlegenheit über ältere

Methoden bewiesen. Die Abwandlung der Sterine, Gallensäuren, Vitamine, Hormone, der Saponine, Terpene und Sesquiterpene, der Harzsäuren, des Santonins, mancher Alkaloide und vieler anderer Stoffe zu ihren aromatischen, leicht zu charakterisierenden Grundtypen hat der Aufklärung dieser interessanten organischen Stoffe in hervorragendem Maße gedient. — „Dien“-Synthese und „Selen-Dehydrierung“ haben der organischen Chemie einmal durch Erschließen überraschender Wege zum Aufbau wie auch durch Schaffung spezifisch wirkender, nicht mehr zu entbehrender Forschungsinstrumente eine Evolution gegeben, die sich auch in Zukunft in immer neuen Anwendungen auswirken wird.

KOLLOID-GESELLSCHAFT.

XI. Hauptversammlung vom 20. bis 22. September 1936.

Geschäftliche Mitteilungen des Vorsitzenden, Prof. Dr. Ostwald, Leipzig.

Die Mitgliederzahl der Gesellschaft beträgt zurzeit 1024. Die Bemühungen der Kolloid-Gesellschaft um die Erhaltung bzw. Vermehrung der kolloidchemischen Lehrstühle scheint von Erfolg begleitet zu sein. In den letzten zwei Jahren sind keine kolloidchemischen Lehrstühle aufgelassen worden, im Gegenteil, es wurde das erste Ordinariat für Kolloidchemie errichtet¹⁾.

Zur Förderung kolloidchemischer Studien wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) verschiedentlich Stipendien gewährt. Das Vereinsvermögen beträgt etwa 10 000,— RM.

Vorsitzender gibt die Verleihung des Leonard-Preises bekannt, der sowohl für 1935 als auch für 1936 verteilt wird. Der Leonard-Preis besteht aus einem Diplom, einer Medaille und einem Geldgeschenk.

Der Leonard-Preis für 1935 wird Herrn Dr. Imhausen, — der Zsigmondy-Schüler war —, Direktor der Märkischen Seifenindustrie und Geschäftsführer der Deutschen Fettsäure-Werke, Witten/Ruhr, für seine mannigfaltigen Arbeiten zur kolloidchemischen Technologie der Seifen verliehen.

Der Leonard-Preis für 1936 wird Herrn Prof. Dr. L. Ubbelohde, Technische Hochschule Berlin, für seine mannigfaltigen Arbeiten zur kolloidchemischen Technologie der Kunstfaser verliehen.

Hauptvorträge:

Thema: „Neuere Ergebnisse der angewandten Kolloidforschung.“

R. Auerbach, Berlin (aus dem Forschungsinstitut der AEG): „Über disperse Gase.“

Wenn man in der Technik die Aufgabe erhält, eine chemische Reaktion zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas durchzuführen, so stehen drei Wege zur Verfügung: Man kann das Gas durch geeignete Apparate in der Flüssigkeit zerteilen oder umgekehrt die Flüssigkeit in der Gasphase zerstäuben. Die dritte Möglichkeit besteht darin, die Flüssigkeit längs festen Grenzflächen (Türme mit Füllkörpern) rieseln zu lassen, an denen das Gas meist im Gegenstrom bewegt wird.

Im folgenden soll in der Hauptsache von der ersten Möglichkeit die Rede sein.

Die einfachste und am häufigsten zur Verwendung kommende Methode, Gase und Flüssigkeiten zu zerteilen, besteht darin, die zu zerteilende Phase, in unserem Fall das Gas, in ein Geschwindigkeitsgefälle des strömenden Dispersionsmittels zu bringen. In diesem wird die Gasblase so weit deformiert, bis sie instabil wird und zerfällt.

Um eine Erhöhung der Wirkung und die Möglichkeit einer Dispersitätsbeeinflussung bei an sich bekannten Zerteilungsvorrichtungen zu erzielen, wurden Anordnungen entwickelt, bei denen das Gas während der Zerteilung nicht unter normalem Druck oder Überdruck zur Verwendung gelangt, sondern im stark verdünnten Zustand, d. h. bei Partialdrücken von $1/100$ bis $1/1000$ at. Sobald dann die Gaszerteilung wieder unter ihren

Verwendungsdruck kommt, erfolgt spontan eine Dispersitätsverhöhung im Volumenverhältnis 1:100 bis 1:1000 je nach der gewählten Verdünnung. Dieses Druck- bzw. Volumenverhältnis ist dann bei gegebener Anordnung ein Maßstab für den Dispersitätsgrad des entstehenden Systems. Durch Variation desselben ist eine exakte Beeinflussung desselben möglich.

Die Erzeugung des Unterdrucks erfolgt entweder mit Hilfe eines Fremdvakuums oder er wird durch das strömende Dispersionsmittel kinetisch erzeugt (Venturirohre usw.). Für den letzteren Fall wurden Spezialinjektoren entwickelt. Die Zerteilung selbst kann in einer oder mehreren Stufen vor sich gehen.

In vielen Fällen ist es zweckmäßig, an Stelle der Bewegung des Dispersionsmittels durch ein Profil zwecks Erzielung eines Unterdruckes die Umkehrung zu wählen und ein geeignetes Profil im Dispersionsmittel zu bewegen. Im einfachsten Falle geschieht dies durch einen sich drehenden Rotor. An dessen Peripherie ist eine Anzahl Blenden angebracht, die einmal ein großes Geschwindigkeitsgefälle im Dispersionsmittel entstehen läßt, das andere Mal dazu dient, einen kinetischen Unterdruck ähnlich einem Venturi zu erzeugen. Der Vorteil dieser Anordnung liegt insbesondere in dem verhältnismäßig einfachen Aufbau und infolge seiner großen wirksamen Zerteileroberfläche in der Möglichkeit, bei kleinen Flüssigkeitsvolumen außerordentlich große Gasdurchsätze zu erzielen. Die Beeinflussung des Dispersitätsgrades erfolgt einmal durch Regelung des Gasstromes, das andere Mal durch Regelung der Drehzahl des Rotors.

Aus der Aussprache ergibt sich, daß der Energiebedarf zur Zerteilung von 100 m^3 Gas pro h etwa 20 PS beträgt. Auf Grund von Großversuchen wurde Leinöl zu Linoxynoxydiert, desgl. wurden auch Paraffinoxydationen vorgenommen. Leim konnte zu Schaumstoffen verarbeitet werden, wie denn überhaupt die höhere Viscosität der Flüssigkeiten nur einen höheren Kraftbedarf erfordert, jedoch die Gaszerteilung in keiner Weise behindert. Die Gase sind monodispers zerteilt.

Doz. Dr. E. Hiedemann, Köln: „Einwirkung von Schall und Ultraschall auf Aerosole“²⁾.

Schwebstoffe in Gasen werden durch Schall und Ultraschall koaguliert. Besonders starke Koagulation und sehr schnelle Sedimentation wird durch Schallwellen von einigen tausend Hertz bis etwa 50 000 Hertz bewirkt. Dieser Vorgang wird ultramikroskopisch untersucht, und zwar sowohl visuell als auch photographisch und kinematographisch; die Ergebnisse zeigen, daß die Aggregation im Schallfeld stattfindet, und geben wichtige Aufschlüsse über das Verhalten der Teilchen. Die Vergrößerung der Teilchen wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Unter der Einwirkung des Schallfeldes werden die Teilchen mehr als hundertfach vergrößert. Die akustisch niedergeschlagenen Teilchen zeigen sehr interessante Strukturen. Theoretisch ließ sich zeigen, daß als wesentliche Ursachen eine Art orthokinetic Koagulation und hydrodynamische Anziehungskräfte betrachtet werden können,

¹⁾ Anmerkung d. Schriftleitung: Ostwald, Leipzig.
²⁾ Vgl. Brandt u. Hiedemann, Die Aggregation von in Gasen suspendierten Teilchen unter dem Einfluß von Schall- und Ultraschallwellen, diese Ztschr. 49, 695 [1936].