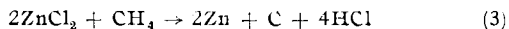


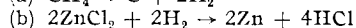
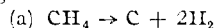
aus der Flüchtigkeit des Zinkchlorids, das sich in dem Maße, wie die Temperatur über 500° steigt, verflüchtigt und durch den Wasserstoff aus der Reaktionszone geführt wird, um sich dann an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres niederzusetzen. So entzieht sich ein Teil des Zinkchlorids der Reaktion, und die Ausbeute kann nicht mehr jene Werte erreichen, die nach den experimentellen Bedingungen der Temperatur zu erwarten wären.

2. Die Einwirkung des Methans.

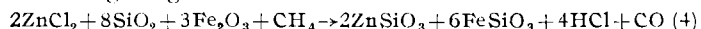
Da bei den Temperaturen, bei welchen in Anbetracht der Flüchtigkeit des Zinkchlorids ein Arbeiten noch möglich ist, das Methan nur z. T. in Kohlenstoff und Wasserstoff dissoziiert ist, muß die HCl-Ausbeute der Reaktion



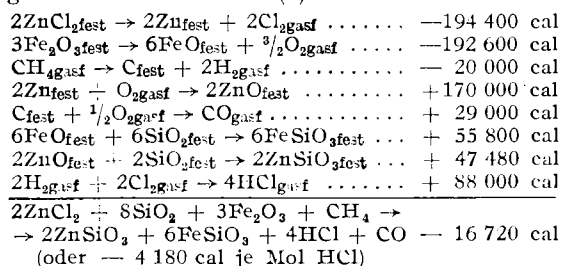
noch geringer sein als die der Reaktion (1). Gleichung (3) kann in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Der Vorgang (b) geht sehr wenig nach rechts vor sich, da der H₂-Druck infolge der nur teilweisen Dissoziation des CH₄ klein ist. Aus diesem Grunde sind wir direkt zum Studium der Einwirkung von Methan auf ein Gemisch von Zinkchlorid, Fe₂O₃ und SiO₂ übergegangen. Die Reaktion ist durch folgende Gleichung dargestellt:



Die thermische Bilanz dieser Reaktion ist noch weniger günstig als die der Reaktion (2).



Es ist deshalb zu erwarten, daß bei gleicher Temperatur die mit Methan erzielten Ausbeuten an HCl niedriger bleiben als jene mit Wasserstoff. Die in Tab. 2 wiedergegebenen experimentellen Daten bestätigen ohne weiteres die thermischen Angaben.

Das in Reaktion gesetzte Gemisch von ZnCl₂, Fe₂O₃ und SiO₂ hatte eine der Reaktionsgleichung sehr naheliegende Zusammensetzung (4): ZnCl₂: 17,55% (titrimetrisch bestimmt), Fe₂O₃: ~32,0%, SiO₂: ~50,0%. Es wurden die gleichen Chemikalien eingesetzt wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Das Methan-Gas, ein Naturgas von Särnäsel hatte einen Gehalt von über 99% Methan. Die Geschwindigkeit des Durchgangs durch das Reaktions-Rohr betrug etwa 1 l je Stunde. Reaktionsdauer 2 h.

Tabelle 2*).

t	Gemisch g	cm ³ n/10 NaOH	Ausbeute	
			g	%
400°	1,2940	0,360	0,00131	1,08
400°	1,0780	0,538	0,00194	1,91
450°	1,2894	2,286	0,00834	7,16
450°	0,9434	2,190	0,00736	8,81
500°	1,4652	4,428	0,01615	11,73
500°	1,1422	4,190	0,01528	13,92
550°	1,0450	5,000	0,01823	18,58
550°	1,0000	4,906	0,01789	18,73
600°	1,0532	7,190	0,02622	26,52
600°	1,0870	7,524	0,02743	26,88

* Bezeichnungen wie für Tabelle 1.

Infolge der Flüchtigkeit des Zinkchlorids haben wir auf eine Ausföhrung der Reaktion bei höheren Temperaturen, bei denen eine größere Ausbeute an Chlorwasserstoff zu erwarten wäre, verzichtet.

Beim Vergleich der zwei Tabellen ist zu erschen, daß zwar die Ausbeute an Chlorwasserstoff beim Arbeiten mit Methan kleiner ist als beim

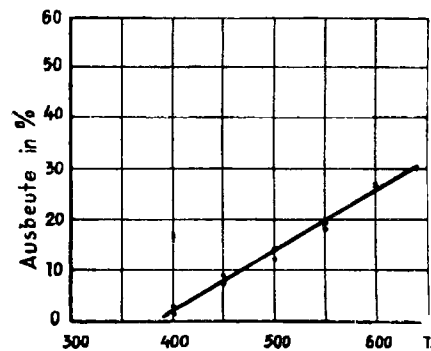


Abb. 2.
HCl-Ausbeute.

Arbeiten mit Wasserstoff, daß aber Methan dennoch eine berechnigte Verwendung zu Hydrierungen und Reduktionen finden kann, insbes. deshalb, da das CH₄ als Naturgas ein sehr billiges und leicht zugängliches Rohmaterial darstellt.

Eingeg. 26. März 1943. [A. 25.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institut für angew. Photochemie der T. H. Berlin.

Sitzung am 25. Mai 1943

Dr. Evert Elvegård, Stockholm: *Neue Gesichtspunkte zum Verlauf der photographischen Entwicklung.*

Auf Grund ausgedehnter Untersuchungen über den Zuwachs der Schwärzung und der Gradation mit der Entwicklungszeit in verschiedenen Entwicklerlösungen war es Vortr. gelungen, eine mathematische Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Entwicklung abzuleiten, und zwar:

$$S = A \log E \log t + B \log E + C \log t + D$$

In dieser Formel bedeutet S die Schwärzung des Films bei der Belichtung E und nach der Entwicklungszeit t, während A bis D Konstanten darstellen, deren Werte von der Filmsorte, der Zusammensetzung des Entwicklers usw. abhängig sind. Die Formel ist für den geradlinigen Teil der Schwärzungskurve gültig und läßt sich durch ihren einfachen Aufbau mit Vorteil auf viele photographische Probleme anwenden.

Aus der Formel folgt, daß die Gradation γ des Films mit dem Logarithmus der Entwicklungszeit linear ansteigt: γ = A log t + B. Bei Kenntnis der Werte für A und B in einem gegebenen Falle kann man hieraus die praktisch wichtige Aufgabe lösen, die erforderliche Entwicklungszeit für jede gewünschte Gradation im voraus zu berechnen.

Vortr. zeigte ausführlich, wie die Eigenschaften des Entwicklers sowie die Werte der Konstanten A bis D verändert werden, wenn man die Zusammensetzung von Metol-Hydrochinon-Entwicklern und insbesondere den Gehalt an Metol und Hydrochinon sowie des p_H-Wertes des Bades verändert. Vor allem hat der letztgenannte Wert oder der Alkalitätsgrad der Entwicklerlösung eine ausschlaggebende Bedeutung für den Verlauf der Entwicklung. Es hat sich z. B. gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Gradation des Films während der Entwicklung wächst, immer größer wird, wenn der p_H-Wert bis zu 10 ansteigt. In noch stärker alkalischen Bädern nimmt die erwähnte Geschwindigkeit wieder ab,

so daß es z. B. in Metol-Entwicklern bei p_H = 12 kaum möglich ist, eine genügend kräftige Gradation zu erhalten. Die ersten Bildspuren kommen jedoch immer schneller hervor, je höher der p_H-Wert des Bades ist.

Eine wesentliche praktische Bedeutung hat die Frage, wie die Empfindlichkeit des Films bei verschiedenen p_H-Werten des Entwicklers ausgenutzt wird. Die Versuche des Vortr. zeigten, daß man im allgemeinen die Empfindlichkeit um so besser ausnutzt und damit eine um so bessere Detailzeichnung in den Schatten des Negativs erhält, einen je höheren p_H-Wert man dem Entwickler zuteilt. Insbesondere erhält man eine rapide Zunahme der Empfindlichkeit, wenn das p_H der Entwicklerlösung den Wert 10 übersteigt, eine Tatsache, die z. B. für Pressephotographien von großer Bedeutung ist.

Colloquium am 6. Juli 1943.

Dr.-Ing. W. Eichler: *Sensitometrische Normungsbestrebungen in Frankreich.*

Von der „Association Française de Normalisation (AFNOR)“ wurde im vergangenen Jahr in Frankreich ein Normenvorschlag von Rouleau betr. die Sensitometrie aller Arten photographischer Materialien der Öffentlichkeit unterbreitet¹⁾. Dieser Vorschlag stellt eine Weiterentwicklung der bereits seit 1939 bestehenden Norm AIR 0690 dar, die die Prüfungsbedingungen für die in der Luftbild-Photographie benötigten Materialien festlegt. Der Vorschlag zerfällt in drei Teile:

- Definitionen
- Ausführungsmethoden
- Kennzeichnung der verkaufsfähigen Packungen.

Die für die Prüfung von Negativ-Material für bildmäßige Aufnahmen besonders interessierenden Vorschriften sind in der nachstehenden Aufstellung mit den entsprechenden Vorschriften der deutschen Norm DIN 4512 verglichen.

¹⁾ Sci. Ind. fotogr. 13, 49 [1942].

	DIN 4512	Reaktion
Lichtquelle	2360° Farbtemper. absol. + Davies-Gibson-Filter	wie DIN 4512
Lichtschwächung	Stufenkeil, Schwärzungsdifferenz zwischen 2 Stufen 0,1	wie DIN 4512
Belichtungszeit	$\frac{1}{20}$ sec optimal	$\frac{1}{100}$ sec in bewegter offener Schale
Entwickler	2 g Methol 5 g Hydrochinon 15 g $K_2S_2O_8$ 1 g KBr 50 g K_2CO_3 auf 1000 cm ³	2 g Metol 5 g Hydrochinon 50 g Na_2SO_3 2 g KBr 50 g Na_2CO_3 auf 1000 cm ³
Empfindlichkeitskriterium	0,1 über dem Schleier	Schnittpunkt der Gradienten für die Neigungen 0,2 und 0,4 bei derjenigen Schwärzungskurve, bei der der durchschnittliche Gradient für normale Belichtung (Umfang $\log i \times t = 1,5$) 0,7 beträgt 1° S.O.F. $\approx \log i \times t = 0,1$
Bezeichnung	$\frac{1}{10}^\circ$ DIN $\approx \log i \times t = 0,1$	

Gegen den Normvorschlag ist in Frankreich stärkster Einspruch erhoben worden, vor allem von der Soc. Française de Photographie und der Groupement des Fabricants de Surfaces Sensibles. Die Einsprüche beziehen sich in erster Linie auf Belichtungszeit, Entwicklung und Empfindlichkeits-Kriterium. In diesen Einsprüchen wird als besondere Forderung aufgestellt, daß die zur Belichtung notwendige Apparatur genügend einfach und genau arbeitet, und daß auch die übrigen Bedingungen, vor allem die Entwicklung, gut reduzierbar sein müssen.

Es ist interessant festzustellen, daß die französischen Einsprüche weitgehend Prüfungsbedingungen verlangen, wie sie in der deutschen Norm DIN 4512 festgelegt sind. Nur hinsichtlich der Entwicklung werden gegenüber der deutschen Norm Vorbehalte gemacht; an Stelle der in DIN 4512 vorgeschriebenen „optimalen“ Entwicklung wird eine Entwicklung von bestimmter Zeitdauer in einem bewegten Thermosgefäß verlangt, wie sie erstmalig 1939 von Rawling beschrieben wurde.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 23. Juli 1943.

E. Justi: Helium-Verflüssigung ohne Vorkühlung mit flüssigem Wasserstoff.

Zur Verflüssigung eines Gases können drei Effekte ausgenutzt werden:

1. Entspannung bei konstanter innerer Energie,
2. der Joule-Thomson-Effekt, unterhalb der Inversionstemperatur bis zur Abkühlung zum Dampf bei Siedetemperatur,
3. isotherme Expansion, Verflüssigung des Dampfes von Siedetemperatur zu Flüssigkeit bei Siedetemperatur.

Bei Helium gelang die Verflüssigung zuerst durch Vorkühlung mit flüssigem bzw. festem Wasserstoff. Bei dem Verfahren von P. Kapitza²⁾ wurde die Abkühlung unterhalb der Inversionstemperatur durch Vorkühlung mit flüssiger Luft vorgenommen. Dieses Verfahren wurde durch W. Meißner³⁾ verbessert, wobei das auf 30 at vorverdichtete Helium durch 4 Gegenstromkühler passiert und in der letzten Phase auf 1 at entspannt wird. Temperatur des flüssigen Heliums 4,2° K.

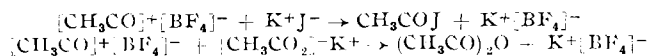
Münchner Chemische Gesellschaft.

521. Sitzung am 15. Juli 1943 in der Technischen Hochschule.

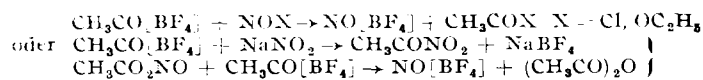
Vorsitzender: W. Funk.

Dr.-Ing. habil. **F. Seel:** Über salzartige Derivate von Säureradikalen.

Ebenso wie das Säureradikal der salpetrigen Säure NO als positives Ion in echten Elektrolyten — NO[SO₄H], NO[ClO₄], NO[BF₄] — auftreten kann, vermögen auch Carbonsäureradikale salzartige Verbindungen zu bilden. Es wurde aus Acetylfluorid und Borfluorid die Verbindung CH₃COF·BF₃ dargestellt und als Acetyl-fluorborat [CH₃CO]⁺[BF₄]⁻ charakterisiert: a) Die Einwirkung von Alkalihalogeniden in ionisierenden Medien, wie flüssigem Schwefeldioxyd, Borfluoridätherat, liefert die entsprechenden Carbonsäurehalogenide: CH₃CO[BF₄] + KHIg → CH₃COIlg + KBF₄. Wäre das Fluor entsprechend der Pfeiffersehen⁴⁾ Formulierung für derartige Verbindungen CH₃C_F^O noch am Kohlenstoff gebunden, so wäre es nicht z. B. gegen Chlor austauschbar. b) Die Leitfähigkeit von Acetylfluorborat in flüssigem Schwefeldioxyd ist bei —70° in der Größenordnung der von Kaliumjodid; die typischen Ionenreaktionen



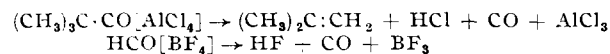
lassen sich konduktometrisch verfolgen. — Acetylfluorborat kann leicht in Nitrosylfluorborat überführt werden



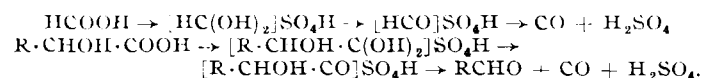
Äther reagiert mit Acetylfluorborat zu Borfluoridätherat und Acetylfluorid, bei höherer Temperatur zu Essigester und Äthylfluorid (Äther-Spaltung). Bei dieser Reaktion treten vermutlich intermediär tertiäre Acyloxonium-Salze auf, wie sie bei der Reaktion mit α,α'-Dimethyl-γ-pyron isoliert werden konnten (α,α'-Dimethyl-γ-acetoxy-pyrylium-fluorborat).

Auch die bisher als Molekelverbindungen formulierten Additionsprodukte der Art CH₃COCl·AlCl₃, C₆H₅COCl·SbCl₅ usw. sind als Acylsalze CH₃CO[AlCl₄], C₆H₅CO[SbCl₆] aufzufassen, was für die Erklärung der Reaktion nach Friedel-Crafts von Bedeutung ist. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen in fl. Schwefeldioxyd ergaben, daß die Verbindungen K[SbCl₆], CH₃CO[SbCl₆], C₆H₅CO[SbCl₆] und NO[SbCl₆] sämtlich starke Elektrolyte sind. Bei dem Nitrosyl-Derivat muß eine Mesomerie zwischen Salz und Molekelverbindung, [SbCl₆]NO → (Cl₅Sb...ClNO), angenommen werden.

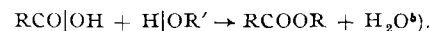
Die besprochenen Carbonsäureradikalsalze sind als „Onium“-Derivate des Kohlenoxyds aufzufassen: [C≡O] — [R←C≡O]⁺. Daß in den Acyl-Ionen eine C-O-Dreifachbindung vorliegen muß, konnte durch eine Berechnung der Bildungsenergie des Acetylfluorborats gezeigt werden. Ferner deuten hierauf Kohlenoxyd-Abspaltungsreaktionen der Carbonsäureradikalsalze, welche der Stickstoff-Entwicklung der isosteren Diazonium-Salze entsprechen:



Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ameisensäure und α-Oxycarbonsäuren mittels konz. Schwefelsäure läßt sich durch die Zwischenbildung von Acidium- und Acyl-Salzen anschaulich interpretieren



Die Existenz von Carbonsäureradikal-Ionen RCO⁺ legt die Möglichkeit einer basenanalogen Spaltung der Carbonsäuren, RCOOH → RCO⁺ + OH⁻, nahe, welche neben die Säuredissoziation, RCOOH → RCO₂⁻ + H⁺, treten könnte. Tatsächlich ergab die Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol, welcher das Sauerstoff-Isotop ¹⁸O enthielt, einen Chemismus nach dem Schema



Bei der Veresterung einer Carbonsäure wirkt also (normalerweise) diese als Base und der Alkohol als Säure (Protonen-Donator). Die Bedeutung der Acyl-Ionen für eine allgemeine Theorie der Veresterung ist damit augenscheinlich. (Es soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.)

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 17. Juli 1943.

Prof. Dr. **R. Criegee**, Karlsruhe: Osmium-Verbindungen in der organischen Chemie⁶⁾.

Prof. Dr. **A. Eucken**, Göttingen: Der homogene thermische Zerfall des Cyclopentans (nach Versuchen von L. Küchler).

Das Zerfallschema des Cyclopentans und des Cyclohexans wird auf Grund neuer Experimentalarbeiten eingehend besprochen. Es wird ein klares Bild des Reaktionsverlaufes entwickelt, das die Entstehung der verschiedenen Zerfallsprodukte erkennen läßt. Eine eingehende Veröffentlichung erfolgt Z. physik. Chem., Abt. B 53, 307 [1943].

Dozent Dr. **H. Haecussler**, Hannover: Über Phenyl-hexanone.

Vortr. berichtet über die verschiedenen Kondensationsmöglichkeiten des Butanons-(2) mit einer Reihe von Aldehyden in Abhängigkeit vom Kondensationsmittel. Mit Hilfe von Natronlauge kondensieren Benzaldehyde und Dialkylacetaldehyde nur an C₁ (Methyl-Gruppe), Formaldehyd, Acetaldehyd und Monoalkylacetaldehyde an C₃ (Methylen-Gruppe), ungesättigte Aldehyde wie Citral, α- und β-Cyclo-citral dagegen geben ein Gemisch von C₁- und C₃-Kondensat. Mit Hilfe von Chlorwasserstoff tritt bei allen untersuchten Aldehyden Kondensation an C₃ ein; m-subst. Benzaldehyde reagieren gleichzeitig an C₁ und C₃. p-Methoxy-zimtaldehyd ergab nach Versuchen mit K. Brugger, mit Natronlauge oder mit Chlorwasserstoff nur 3-Kondensation. Das unterschiedliche Verhalten der geschilderten Systeme soll näher untersucht werden, da es weitere Aufklärung über den Bau der Carbonyl-Verbindungen und über den Verlauf der Aldol-Kondensation verspricht. Die durch Hydrieren und Entmethylieren der Kondensate aus p-Methoxy-zimtaldehyd mit Ketonen zugänglichen p-Oxy-phenyl-hexanone-(2) und ihre nahen Verwandten werden zurzeit auf östrogenische Wirksamkeit geprüft.

²⁾ Proc. Roy. Soc. [London] 147, 189 [1934].

³⁾ Physik. Z. 43, 261 [1942].

⁴⁾ P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. 1927, S. 104.

⁵⁾ J. Roberts u. H. C. Urey, J. Amer. chem. Soc. 60, 2391 [1938].

⁶⁾ Liebig's Ann. 522, 75 [1936]; 550, 99 [1942].