

	DIN 4512
Lichtquelle	2360° Farbtemper. absolut. + Davies-Gibson-Filter
Lichtschwächung	Stufenkeil-Schwärzungskoeffizient zwischen 2 Stufen 0,1
Belichtungszeit ..	$t_{10} = 1 \text{ sec}$
Entwicklung	optimal
Entwickler	2 g Methyl 5 g Hydrochinon 15 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g KBr 50 g K_2CO_3 auf 1000 cm ³
Empfindlichkeits-Kriterium	0,1 über dem Schleier

Bezeichnung $t_{10} = 1 \text{ sec}$ DIN $\approx \log \frac{1}{t} = 0,1$

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.

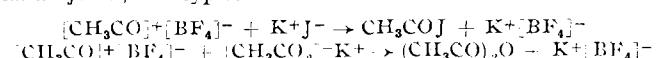
Bei Helium gelang die Verflüssigung zuerst durch Vorkühlung mit flüssigem bzw. festem Wasserstoff. Bei dem Verfahren von P. Kapitza²⁾ wurde die Abkühlung unterhalb der Inversionstemperatur durch Vorkühlung mit flüssiger Luft vorgenommen. Dieses Verfahren wurde durch W. Meißner³⁾ verbessert, wobei das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

Münchener 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 $[\text{SO}_4\text{H}]$, NO $[\text{ClO}_4]$, NO $[\text{BF}_4]$ — auftreten kann, vermögen auch Carbonsäureradikale salzartige Verbindungen zu bilden. Es wurde aus Acetylfluorid und Borfluorid die Verbindung $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{BF}_3$ dargestellt und als Acetyl-fluoroborat $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{BF}_4]^-$ charakterisiert: a) Die Einwirkung von Alkalihalogeniden in ionisierenden Medien, wie flüssigem Schwefeldioxyd, Borfluoridätherat, liefert die entsprechenden Carbonsäurehalogenide: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{BF}_3 + \text{K}\text{Hg} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\text{J}\text{Hg} + \text{KBF}_4$. Wäre das Fluor entsprechend der Pfeiffersehen⁴⁾ Formulierung für derartige Verbindungen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}-\text{BF}_3)^+$ noch am Kohlenstoff gebunden, so wäre es nicht z. B. gegen Chlor austauschbar. b) Die Leitfähigkeit von Acetylfluoroborat in flüssigem Schwefeldioxyd ist bei —70° in der Größenordnung der von Kaliumjodid; die typischen Ionenreaktionen



lassen sich konduktometrisch verfolgen. — Acetylfluoroborat kann leicht in Nitrosylfluoroborat überführt werden

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

³⁾ Physik. Z. **43**, 261 [1942].

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

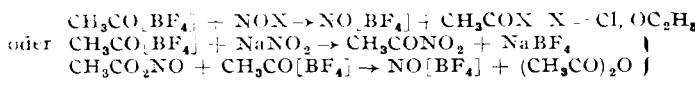
Reaktionen

wie DIN 4512

wie DIN 4512

$t_{100} = 1 \text{ sec}$
in bewegter offener Schale
2 g Metol
5 g Hydrochinon
50 g Na_2SO_3
2 g KBr
50 g Na_2CO_3 auf 1000 cm³

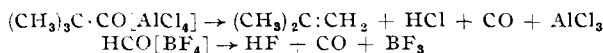
Schnittpunkt der Gradienten für die Neigungen 0,2 und 0,4 bei der jeweiligen Schwärzungskurve, bei der der durchschnittliche Gradient für normale Belichtung (Umfang $\log \frac{1}{t} = 1,5$) 0,7 beträgt
 $t = 8,0 \text{ F.} \approx \log \frac{1}{t} = 0,1$



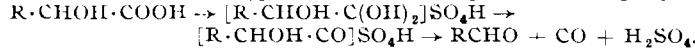
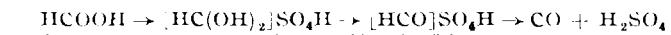
Äther reagiert mit Acetylfluoroborat zu Borfluoridätherat und Acetylfluorid, bei höherer Temperatur zu Essigester und Äthylfluorid (Äther-Spaltung). Bei dieser Reaktion treten vermutlich intermedial tertiäre Acyloxonium-Salze auf, wie sie bei der Reaktion mit α, α' -Dimethyl- γ -pyron isoliert werden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

Auch die bisher als Molekilverbindungen formulierten Additionsprodukte der Art $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$ usw. sind als Acylsalze $\text{CH}_3\text{CO}[\text{AlCl}_4]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]$ aufzufassen, was für die Erklärung der Reaktion nach Friedel-Crafts von Bedeutung ist. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen in fl. Schwefeldioxyd ergaben, daß die Verbindungen $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{CH}_3\text{CO}[\text{SbCl}_6]$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{SbCl}_6]$ und $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ sämtlich starke Elektrolyte sind. Bei dem Nitrosyl-Derivat muß eine Mesomerie zwischen Salz und Molekilverbindung, $[\text{SbCl}_6]\text{NO} \rightarrow (\text{Cl}_5\text{Sb} \dots \text{C}\text{INO})$, angenommen werden.

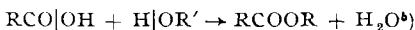
Die besprochenen Carbonsäureradikalsalze sind als „Onium“-Derivate des Kohlenoxyds aufzufassen: $[\text{C}\equiv\text{O}] \rightarrow [\text{R} \leftarrow \text{C}=\text{O}]^+$. Daß in den Acyl-Ionen eine C-O-Dreifachbindung vorliegen muß, konnte durch eine Berechnung der Bildungsenergie des Acetylfluoroborats 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, $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCO}^+ + \text{OH}^-$, nahe, welche neben die Säuredissoziation, $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCO}_2^- + \text{H}^+$, treten könnte. Tatsächlich ergab die Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol, welcher das Sauerstoff-Isotop ^{18}O 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. Haeussler, Hannover: Über Phenyl-hexanone.

Vortr. berichtet über die verschiedenen Kondensationsmöglichkeiten des Butanons-(2) mit einer Reihe von Alddehyden in Abhängigkeit vom Kondensationsmittel. Mit Hilfe von Natronlauge kondensieren Benzaldehyd und Dialkylacetaldehyd nur an C_1 (Methyl-Gruppe), Formaldehyd, Acetaldehyd und Monoalkylacetaldehyd an C_3 (Methylen-Gruppe), ungesättigte Aldehyde wie Citral, α - und β -Cyclo-citral dagegen geben ein Gemisch von C_1 - und C_3 -Kondensat. Mit Hilfe von Chlorwasserstoff tritt bei allen untersuchten Aldehyden Kondensation an C_3 ein; m-subst. Benzaldehyde reagieren gleichzeitig an C_1 und C_3 . 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 östrogene Wirksamkeit geprüft.

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

⁶⁾ Lieggs Ann. **522**, 75 [1936]; **550**, 99 [1942].