

Verteilungsfunktion der Streuzentren gegeben sein. Unter der Annahme, daß ein kolloidales Teilchen zusammen mit seiner elektrischen Doppelschicht als streuende Einheit behandelt werden kann, wird die Streuung an massiven kugelförmigen Teilchen, sowie an Knäuelmolekeln berechnet.

G. OSTER, London: Die Streuung von sichtbarem und Röntgenlicht durch konzentrierte Lösungen von Makromolekeln.

Es wird vor allem die Streuung bei größeren Konzentrationen, wo also die zwischenmolekularen Interferenzen wesentlich werden, theoretisch behandelt. Die Ansätze von Zernicke und Prins für kugelsymmetrische Verteilung der gelösten Partikel wird auf längliche Teilchen erweitert, bei denen neben der räumlichen Verteilung auch die Orientierungsverteilung berücksichtigt werden muß. Die Theorie wird auf Lösungen von Tabak-Mosaik-Virus angewandt und das Auftreten zweier Phasen erklärt, sowie die Ausbildung von dreidimensionalen Kristallen in der Bodenschicht einer 2,5proz. Lösung wahrscheinlich gemacht.

[VB 172]

Chemical Society London

London, 30. November 1949.

Bei einem von der Chemical Society am 30. 11. 1949 in der Royal Institution in London veranstalteten Symposium über die Chemie des Fluors wurde über in England erzielte Fortschritte berichtet.

Anodenerscheinungen bei der Fluor-Herstellung. (A. J. Rudge). Bei Verwendung eines KF-HF-Elektrolyten, der mindestens 42% HF enthält, und einer Kohleanode wird Fluor am Elektrolyt/Elektrode/Gas Zwischenraum entwickelt. Ein Diaphragma ist überflüssig, wenn die kritische Stromdichte nicht überschritten und der Kontaktwinkel zwischen Anode und Schmelze etwa 150 bis 160° beträgt. Störende Polarisierungseffekte können durch Verwendung spezieller Anoden aus amorphem Kohlenstoff innerhalb bestimmter Stromdichten ausgeschaltet werden.

Herstellung und Eigenschaften von Chlortrifluorid. (R. le G. Burnett, A. A. Banks). Dichte, Oberflächenspannung und Parachor von Chlortrifluorid wurden gemessen. Reaktionen mit Chlortrifluorid können in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder fluorierten Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden. Zahlreiche organische Verbindungen werden leicht, aber selten vollständig durch Chlortrifluorid fluoriert.

Bromtrifluorid als ionisierendes Lösungsmittel¹⁾. (H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, V. Gulmann). Die Eigendissoziation von Bromtrifluorid wurde durch Leitfähigkeitsmessungen und Neutralisationsreaktionen erwiesen. Bromfluorobasen und Bromfluoroniumsäuren werden beschrieben und die präparative Bedeutung von Ionenreaktionen in Bromtrifluorid durch die Darstellung bisher unbekannter komplexer Fluoride unter Beweis gestellt. Die Analogie mit anderen nicht-wäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln wird aufgezeigt.

Dissoziationsenergie der Fluor-Molekel. (M. G. Evans, E. Warhurst, E. Whittle). Eine Neubestimmung der Dissoziationsenergie der Fluor-Molekel wird beschrieben. Als wahrscheinlicher Wert wird eine Dissoziationsenergie zwischen 33 und 43 kcal/Mol angegeben.

Reaktionsgeschwindigkeit von Natrium-Atomen mit Fluoromethanen. (M. G. Evans, E. Warhurst, W. Whittle). Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Na-Atomen mit CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ und CF₄ zeigt ein Maximum beim Fluoroform, während bei den entsprechenden Chlor- und Brommethanen ein stetes Ansteigen vom Mono- zum Tetrahalogenid beobachtet wurde.

Organische Fluor-Verbindungen. (M. Stacey). Die Methoden zur Einführung des Fluors in organischen Verbindungen und ihr Anwendungsbereich werden besprochen.

Die Chemie von Jodtrifluormethan und Jodpentafluoräthan. (R. N. Haszeldine, J. Banus). Bei der heterolytischen Spaltung von CF₃J und C₂F₅J mit Kalilauge wird Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht. Bei homolytischer Spaltung entsteht das CF₃-Radikal, das zur Polymerisation von Olefinen befähigt ist. Die Organometallverbindungen CF₃HgJ, Hg(CF₃)₂, As(CF₃)₃, As(CF₃)₂J, S(CF₃)₂, P(CF₃)₃ und P(CF₃)₂J werden beschrieben.

Trifluoressigsäure und ihre Derivate (J. C. Tatlow). Trifluoracetate sind unbeständiger als die entsprechenden Acetate. Zucker und Cellulose können mit Trifluoressigsäureanhydrid trifluoracetyliert werden. Das Anhydrid bildet mit Salpetersäure eine ausgezeichnete Nitriersäure.

V. Gutmann. [VB 169]

¹⁾ Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

GDCh-Ortsverband Berlin

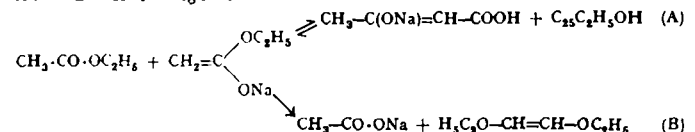
am 9. 1. 1950

H. SCHEIBLER, Berlin: Über die Konkurrenzreaktionen: Acetessigsäurekondensation und Äthendioläther-Spaltung¹⁾.

Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Acetessigsäureester aus Essigester und Na (Geuther 1863) konnte 1923 von Votr. verbessert werden und wurde schließlich durch ein Kontaktverfahren der IG-Farbenindustrie (1942; Anlagerung von Alkohol an Diketen) völlig verdrängt.

Es wurde beobachtet, daß nach dem ursprünglichen Verfahren nach Abdampfen des überschüssigen Essigesters im Vakuum ein Salzgemisch, das außer Natriumacetessigester noch Natriumacetat enthielt, erhalten

wurde. Letzteres bildet sich nach einer Konkurrenzreaktion, (B) die neben der Acetessigsäure-Kondensation A eintritt:



Nach Reaktion B entsteht neben Natriumacetat Diäthoxyäthen. Dieser ungesättigte Äther (Kp 76–78) war früher als 1.1-Diäthoxyäthen (Keten-diäthylacetal) angesehen worden. Das von McElvain dargestellte Keten-acetal war aber damit nicht identisch, so daß man zu dem Schluß kam, daß es sich um 1.2-Diäthoxyäthen handelt, das in cis- und trans-Form vorkommen kann.

1.2-Diäthoxyäthen wurde nach vier Methoden dargestellt; vorteilhaft erwies es sich, diesen ungesättigten Äther aus Äthoxyacetaldehyddiäthylacetal durch Abspaltung von Alkohol mit Phthalsäureanhydrid darzustellen. Diese Verbindung (I) hat den Kp 78–79°. Außer einer geringen Siedepunktsdifferenz unterscheidet es sich von der aus Essigester erhaltenen Verbindung (II) durch schnellere Entfärbung von soda-alkalischer KMnO₄-Lösung. Br₂ in Chloroform reagiert mit beiden Verbindungen unter Entfärbung. Die Verseifung der beiden Bromanlagerungsprodukte lieferte Glyoxal, das als Osazon nachgewiesen wurde. Somit handelt es sich sowohl bei I als auch bei II um 1.2-Diäthoxyäthen. Der Beweis, daß es sich bei I um die trans-Form und bei II um die cis-Form handelt, wurde dadurch erbracht, daß I eine Molekelverbindung mit 2 Mol AlCl₃ liefert, während II eine mit einer Molekel AlCl₃ bildet. Da die Äther 1 Mol AlCl₃ an das O-Atom binden, die Acetale aber nur 1 Mol AlCl₃ an die beiden O-Atome, so verhält sich I wie ein 2-facher Äther, während II Ähnlichkeit mit einem Acetal besitzt. Durch Einwirkung von Triphenylcarbinol-kalium auf 2 Mol Essigester in siedender ätherischer Lösung konnte II mit 65proz. Ausbeute erhalten werden. Die hierbei gebildete Kalium-Verbindung der Enolform des Essigesters als Methylen-Komponente reagiert mit der anderen Essigester-Molekel als Esterkomponente unter Bildung einer Molekelverbindung, die das Zwischenprodukt sowohl der Reaktion A als auch der Reaktion B darstellt.

Sch. [VB 163]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen und Technische Akademie Bergisch Land

Elberfeld, 10. Januar 1950

H. WIEDMANN, Burgstall/Murr: Das „Aluminiumalkoholat-Verfahren“, eine Methode zur Gewinnung von Reinaluminium und neuartigen Aluminium-Verbindungen.

Ursprünglich war nur die Gewinnung von Reinaluminium aus Aluminium-Abfällen unter Rückgewinnung der Legierungsbestandteile vorgesehen. Die Weiterentwicklung bei den Chemischen Werken Rheinpreußen ergab eine Vielzahl reiner und teils neuartiger Aluminium-Verbindungen aus Abfallaluminium.

Votr. erläuterte Eigenschaften und Reaktionen der Aluminiumalkoholate, insbes. des Aluminium-sek.-butylats, das sich besonders günstig erwies.

Die Abfallspäne werden nach Aktivierung mit sek. Butanol zur Reaktion gebracht, hierauf wird das Rohalkoholat im Vakuum destilliert. Die Schwermetalle liegen dann vorwiegend metallisch vor. Nebenprodukt ist sehr reiner Wasserstoff.

Durch Hydrolyse der Alkoholate werden reinste Hydroxyde bzw. nach dem therm. Abbau Oxyde des Al erhalten, die verhüttet werden können. Analyse: Fe₂O₃ 0,003%, MnO Spuren, MgO 0,03%.

Der Destillationsrückstand enthält z. B. bei Anwendung von Spänen der Bohr- und Drehqualität ca. 13% Cu. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist vom Preis des angewandten Alkohols sowie den Verlusten desselben beim Kreislauf abhängig.

Votr. ging dann auf die Reaktionsprodukte der aus dem Verfahren gewinnbaren Alkoholate ein. Es konnten die wesentlichen Modifikationen des Aluminiumhydroxyds wahlweise gewonnen werden, u. a. ein über Monate beständiges und in verdünnten Säuren leicht lösliches α₂. Die Neigung zur Polymerisation bei den Al-hydroxyden und ihre bactericide Wirkung wurde erörtert. Die Gewinnung von hochproz. reversiblen Solen und Gelen für Virusadsorbate und textilchemische Zwecke ist nach dem Verf. besonders einfach. Einem voluminösen und leichten Aluminiumhydroxyd bzw. -Oxyd mit einem Schüttgewicht von 6–10 g/100 cm³ (weißer Ruß) kommt eine Bedeutung als verstärkender Gummifüllstoff zu. Außerdem konnte aus den Alkoholaten ein neuartiges Adsorptionsmittel gewonnen werden, das in seiner Wasseraufnahme die bisher bekannten Gele sowie Silicagel um 80–100% übertrifft. In diesem Zusammenhang steht die Gewinnung von hochaktiven Kontakten und Al₂O₃-Mischkatalysatoren.

Bei der Umsetzung mit verd. Säuren ergibt sich eine neuartige essigsäure Tonerde mit nur 10% des Essigsäuregehalts des Acetats nach DAB 6, wodurch sich neben der Ersparnis von Essigsäure insbes. pharmakologische Vorzüge ergeben. Textilchemisch sind das aus dem Verf. gewinnbare Aluminiummonoformiat und ähnliche Verbindungen von Interesse. Die Umsetzung der Alkoholate mit Fettsäuren und Säureanhydriden ergab neuartige Verbindungen, die organische Lösungsmittel stark gelatinieren.

Zum Schluß wurde auf aluminium-organische Verbindungen eingegangen, die kunstharzähnlichen Charakter besitzen und Eigenschaften vermuten lassen, wie sie die siliciumorganischen Verbindungen aufweisen.

W. [VB 171]

¹⁾ S. H. Scheibler u. H. Baganz, Liebigs Ann. Chem. 565, 157 [1949]; H. Scheibler, ebenda 565, 176 [1949].

271. Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 28. 1. 1950

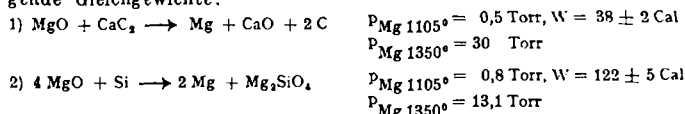
G. MASING, Göttingen: *Elektrochemische Eigenschaften intermetallischer Verbindungen.*

Daß sich bei Legierungen die Resistenz gegen chemische Angriffe sprunghaft mit der Zusammensetzung ändern kann, wurde von *Tammann* mit der Theorie der kohärenten Wege gedeutet: Die Atome des unedleren Metalles sind im Gitter des Mischkristalles von einem bestimmten Prozentgehalt an so angeordnet, daß sie eine lückenlose Kette mit kleinsten Zwischenräumen bilden, an der entlang der Angriff des Lösungsmittels erfolgen kann. Bei stärkerem Überwiegen der edleren Komponente sind diese Ketten durch deren Atome in regelmäßigen Abständen unterbrochen und dort kommt der oxydative Angriff zum Stillstand. *Masing, Borelius* zeigten, daß die Vorstellung auch gilt, wenn die Metallatome statistisch angeordnet sind. Besonders deutlich wird die Leistungsfähigkeit der Theorie bei den *Laves*-Phasen; hier sind die Gitter der beiden Komponenten einfach ineinander geschoben, so daß die Bildung oder das Ausbleiben von kohärenten Atomketten zu besonders drastischen scheinbaren Diskrepanzen zwischen Zusammensetzung und Resistenzeigenschaften führt. Z. B. sind Cu_2Mg und Be_2Na nicht resistent, obwohl die edlere Komponente gewichtsmäßig stark überwiegt.

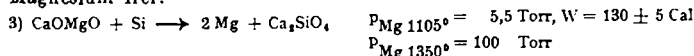
Bei einer anderen Phase, der kubischen Verbindung AgMg , die vom Vortr. untersucht worden war, konnte einwandfrei Resistenz (gegen Angriff von Essigsäure) nachgewiesen werden, wie es aus der Gitterstruktur vorausehen war. Eigenartigerweise verschwindet die Resistenz, wenn der Gehalt an Silber weiter erhöht wird. Das wird durch die Bildung von Lokalelementen zwischen Ag - und AgMg -Kristalliten erklärt. Eine andere Besonderheit der vorliegenden Legierung ist, daß ihr Potential um etwa 300 mV niedriger liegt als das des reinen Silbers, im Widerspruch zur *Tammannschen* Regel, nach der in solchen Fällen das Potential der edleren Komponente herrschen müßte. Eine einwandfreie Erklärung kann noch nicht gegeben werden.

A. SCHNEIDER, Tettnang: *Entwicklungsmöglichkeiten der Magnesium- und Aluminium-Gewinnung.*

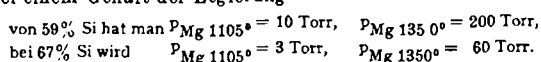
Die elektrochemische Gewinnung des Mg und Al ist aus vielen Gründen unwirtschaftlich. Vortr. hatte im KWI für Metallforschung Wege für die thermische Reduktion untersucht, bei Magnesium u. a. folgende Gleichgewichte:



Besonders günstig ist es, Dolomit statt Magnesiumoxyd bei 2) zu verwenden. Es wird dann allein das Ca als Orthosilicat festgelegt und alles Magnesium frei:

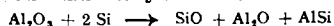


Dieses Verfahren wird in den USA bereits zur Erzeugung von 70000 t Magnesium jährlich ausgeführt. Statt reinen Siliciums läßt sich in der Praxis ebensogut Ferrosilicium verwenden. Schwierigkeiten macht das starke Verstäuben des Reaktionsgutes, das daher brikketiert werden muß. Wird eine CaSi -Legierung zur Reduktion verwendet, welche bei der Reaktionstemperatur flüssig ist, wird gleichzeitig die Ausbeute erhöht. Bei einem Gehalt der Legierung



Das Calcium-orthosilicat kann durch Kohle wieder zu Ca_2Si reduziert werden.

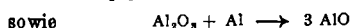
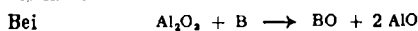
Ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Aluminium, dessen elektrochemische Gewinnung wegen des besonders hohen Stromverbrauches und nicht zuletzt wegen der Fluor-Verluste wenig wirtschaftlich ist. Die Reduktion von Aluminiumoxyd mit Silicium läuft nach:



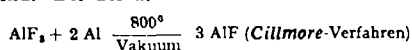
Al_2O konnte als graues Sublimat isoliert und analysiert werden. Auch das SiO war zu fassen.

Wichtig ist die Regenerierung und Reinigung des Aluminiums aus Schrott, welcher fast in derselben Menge anfällt wie das Hüttenmetall. Es stehen zur Verfügung:

- 1) Das Schlackenverfahren (zur Abtrennung von Mg)
- 2) Seigerungsverfahren (Ausschütteln von Zn aus dem Al mit flüssigem Blei, Umkristallisieren des Aluminiums aus Blei, Extrahieren des Aluminiums mit Quecksilber und Verdampfen des Hg)
- 3) Destillationsverfahren.



konnte Vortr. zeigen, daß die Trennwirkung von Cu und Fe besonders günstig ist, diejenige von Si und Mn weniger weitgehend aber auch noch sehr befriedigend. Bei der Reaktion



konnte beobachtet werden, daß das AlF an Eisen-Oberflächen oberhalb 850° in Al und AlF_3 zerfällt. Das Eisen bedeckt sich mit einer Al-haltigen Schicht, die ihm sehr günstige Oberflächen-Eigenschaften erteilt. Die Beschaffenheit dieser Oberflächen-Schichten in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer und Temperatur wurde mit einer Mikrohartprüfungsmethode genau studiert.

Frl. H. FÜCHTBAUER, Göttingen: *Zur Strahlenresistenz farbstoffausscheidender Bakterien.*

Es wird die Frage untersucht, ob die accessorischen Farbstoffe der Bakterien (also nicht Chlorophylle) eine Rolle als Lichtschutz für die Mikroorganismen spielen. Festgestellt wurde: Die nicht dem Licht ausgesetzten wasserbewohnenden Bakterien sind überwiegend farblos. Im Wasser aufgefundene farbige Arten können erst vor kurzer Zeit aus der Luft dorthin gekommen sein, was man daraus ablesen kann, daß der Gehalt an gefärbten Bakterien in Luft 47%, in nährstoffarmem Oberflächenwasser 40%, in nährstoffreichem tieferen Wasser 12%, in Seeschlamm 7% beträgt. Es wird ferner gezeigt, daß das Licht bis hinauf zu Wellenlängen von 600 mμ, also über das Absorptionsmaximum der meisten Bakterienfarbstoffe hinaus, schädigend wirken kann, und daß diese Wirkung nicht etwa durch minimale Mengen vom Filter durchgelassener UV-Strahlen herrührt. Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt allerdings bei 370 mμ. An weißen und roten Varianten von *B. Prodigiosum*, die 10 min. nach Abimplen mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt wurden, konnte tatsächlich gezeigt werden, daß die farblosen Stämme wesentlich lichtempfindlicher sind. An einer großen Reihe anderer gefärbter Mikroorganismen wurde gezeigt, daß im allgem. die Lichtempfindlichkeit gelbgefärbter Arten am kleinsten ist und über Orange, Rot bis zu den blauen Organismen ansteigt. Parallel damit geht die Häufigkeit, die bei gelben Bakterien am größten ist, während blaue Färbungen selten sind.

Ein weiterer, wichtiger Faktor für die Lichtresistenz ist allerdings auch der Ernährungszustand. So sind z. B. bei *Azotobacter* gut genährte weiße Stämme resistenter als minderwertig ernährte schwarze. Eigentümlich ist auch, daß selbst auf Bergeshöhen von 2000 m kein höherer Prozentsatz an gefärbten Bakterien gefunden wurde als im Tal.

Wenn auch gezeigt werden konnte, daß ein Einfluß der Pigmentierung auf die Lichtresistenz prinzipiell durchaus möglich ist, und sicherlich auch oft besteht, so wird doch betont, daß die Pigmentierung nicht den einzigen, ja vielleicht nicht einmal den entscheidenden Faktor dafür darstellt. G. [VB 166]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 20. März 1950

O. WAHL, Leverkusen: *Über den derzeitigen Stand der Farbenphotographie.*

Viele der in den letzten 50 Jahren entwickelten farbenphotographischen Verfahren haben sich in der Praxis gar nicht oder nur vorübergehend durchsetzen können. Das gilt bes. für die Verfahren mit additiver Bildwiedergabe. Auch die subtraktiven Verfahren sind praktisch auf wenige bewährte Verfahrenstypen beschränkt: 1) Verfahren der Dreifarbenphotographie und 2) Mehrschichtenverfahren. Die ersteren werden ihren Platz in der Reproduktions- und Illustrationstechnik überall behaupten, wo durch die Auflageziffer die Wirtschaftlichkeit gewährleistet ist. Neuerdings hat sich die Dreifarbenphotographie mit dem amerikanischen „Technicolor“-Verfahren sogar den Farbfilm erobert und konkurriert hier mit den verschiedenen Mehrschichten-Verfahren (Agfa-color).

Die Mehrschichten-Farbverfahren sichern heute der Farbenphotographie den Einbruch in Gebiete, die bislang der Schwarzweiß-Photographie vorbehalten waren, wie z. B. die Amateur- und Fachphotographie. Die Komplikationen der farbigen Bildwiedergabe sind hier bereits im Aufbau des Materials vorweggenommen, so daß die Anwendungstechnik weitgehend den einfachen Methoden und apparativen Einrichtungen der Schwarzweiß-Technik angepaßt ist. Hersteller von Mehrschichtenmaterial sind vorläufig in Deutschland die Nachfolgwerke der IG. Farbenindustrie, die Agfa-Wolfen und Agfa-Leverkusen, in USA die Kodak Co., die General Aniline & Film Corp., die Du Pont-Gesellschaft, in Belgien die Gevaert Photoproducten.

Alle Hersteller arbeiten nach demselben Prinzip. Drei Halogensilber-Emulsionsschichten sind zusammen mit evtl. Filter- und Zwischenschichten zu einem Mehrschichtsystem von ca. 20–30 μ Gesamtdicke vereinigt. Jede Schicht verzeichnet infolge ihrer selektiven Sensibilisierung oder ihrer Lage im Schichtverband jeweils nur die Blau-, Grün- oder Rotstrahlung. Die Überführung der Silberbilder in die drei negativen oder positiven Teilbilder (Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Bild) erfolgt stets nach dem Prinzip der chromogenen Entwicklung von *Rudolf Fischer* (1912): Kopplung der Halogensilberreduktion mit einer Farbstoffbildung. Die Oxydationsprodukte des Entwicklers – praktisch kommen Paraphenylendiamin-Derivate in Frage – kuppeln mit Farbbildnern, die in den Schichten diffusionsfest eingelagert sind. Diffusionsfestigkeit erreicht die Agfa durch den Einbau langkettiger Kohlenwasserstoffgruppen in die Kupplermolekel. Kodak löst die Kuppler in synthetischen oder halbsynthetischen Polymeren und dispergiert diese in der Emulsion, Du Pont verknüpft die Kupplermolekeln chemisch mit polymeren Ketten vom Typ der Polyvinylalkohol-Derivate. Die General Aniline und Gevaert arbeiten nach den Agfa-Patenten.

Agfa- und DuPont-Material ist wegen der gleichmäßigen Verteilung des Farbstoffs kornlos, Kodak-Material ist wegen der kornartigen Verteilung des Farbstoffs nur begrenzt für Vergrößerungen geeignet.

Die neuesten Arbeiten der Herstellerfirmen zielen hauptsächlich auf die Verbesserung der Fehler in der Farbwiedergabe, die besonders beim Negativ-Positiv-Prozeß durch das von der theoretischen Forderung abweichende Absorptionsverhalten der Bildfarbstoffe auftreten.

Kodak verwendet in seinen neuesten Materialien zur Korrektur der Farbfehler Farbmasks, die im Verlauf der chromogenen Entwicklung entstehen, und nimmt für die erzielte Farbkorrektur gewisse Nachteile in der Verarbeitung und Bildwirkung in Kauf. —W. [VB 183]