

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 kugeligen Teilchen, sowie an Knäuelmolekülen berechnet.

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

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 Krystallen 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 Polarisationseffekte können durch Verwendung spezieller Anoden aus amorphem Kohlenstoff innerhalb bestimmter Stromdichten ausgeschaltet werden.

Herstellung und Eigenschaften von Chlortrifluorid. (R. 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 Lösungsmittel<sup>1)</sup>. (H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, V. Gutmann). Die Eigendissociation von Bromtrifluorid wurde durch Leitfähigkeitsmessungen und Neutralisationsreaktionen erwiesen. Bromofluorobasen und Bromofluoroniumsäuren 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.

Dissociationsenergie der Fluor-Moleköl. (M. G. Evans, E. Warhurst, E. Whittle). Eine Neubestimmung der Dissociationsenergie der Fluor-Moleköl wird beschrieben. Als wahrscheinlicher Wert wird eine Dissociationsenergie 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  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  und  $\text{CF}_4$  zeigt ein Maximum beim Fluoromethan, während bei den entsprechenden Chlor- und Brom-methanen 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  $\text{CF}_3\text{J}$  und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$  mit Kalialauge wird Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht. Bei homolytischer Spaltung entsteht das  $\text{CF}_3\text{-Radikal}$ , das zur Polymerisation von Olefinen befähigt ist. Die Organometallverbindungen  $\text{CF}_3\text{HgJ}$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{As}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ ,  $\text{S}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  und  $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$  werden beschrieben.

Trifluoressigsäure und ihre Derivate (J. C. Tallow). Trifluoressig-acetate sind unbeständiger als die entsprechenden Acetate. Zucker und Cellulose können mit Trifluoressigsäureanhydrid trifluor-acetyliert werden. Das Anhydrid bildet mit Salpetersäure eine ausgezeichnete Nitriersäure. V. Gutmann. [VB 169]

<sup>1)</sup> Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

### GDCh-Ortsverband Berlin

am 9. 1. 1950

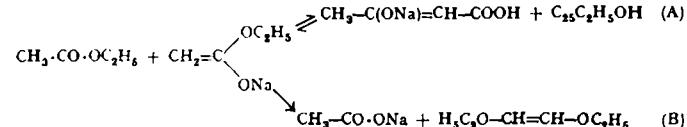
*H. SCHEIBLER*, Berlin: Über die Konkurrenzreaktionen: Acetessigesterkondensation und Äthendiöläther-Spaltung<sup>1)</sup>.

Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Acetessigsäureester aus Essigester und Na (Geuther 1863) konnte 1923 von Vortr. 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

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

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



Nach Reaktion B entsteht neben Natriumacetat Diäthoxyäthen. Dieser ungesättigte Äther ( $K_p$  76–78) war früher als 1,1-Diäthoxy-äthen (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 Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal durch Abspaltung von Alkohol mit Phthalsäureanhydrid darzustellen. Diese Verbindung (I) hat den  $K_p$  78–79°. Außer einer geringen Siedepunktdifferenz unterscheidet es sich von der aus Essigester erhaltenen Verbindung (II) durch schnellere Entfärbung von soda-alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.  $\text{Br}_2$  in Chloroform reagiert mit beiden Verbindungen unter Entfärbung. Die Verseifung der beiden Brom Anlagerungsprodukte 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 Molekельverbindung mit 2 Mol  $\text{AlCl}_3$  liefert, während II eine mit einer Molekель  $\text{AlCl}_3$  bildet. Da die Äther 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  an das O-Atom binden, die Acetale aber nur 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  an die beiden O-Atome, so verhält sich I wie ein 2-facher Äther, während II Ähnlichkeit mit einem Acetal besitzt. Durch Einwirkung von Triphenyl-carbinol-kalium auf 2 Mol Essigester in siedender ätherischer Lösung konnte II mit 65 proz. Ausbeute erhalten werden. Die hierbei gebildete Kalium-Verbindung der Enolform des Essigesters als Methylen-Komponente reagierte mit der anderen Essigestermoleköl als Esterkomponente unter Bildung einer Molekельverbindung, 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 vorgenommen. Die Weiterentwicklung bei den Chemischen Werken Rheinpreußen ergab eine Vielzahl reinster und teils neuartiger Aluminium-Verbindungen aus Abfallaluminium.

Vortr. erläuterte Eigenschaften und Reaktionen der Aluminium-alkoholate, 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:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,003%,  $\text{MnO}$  Spuren,  $\text{MgO}$  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.

Vortr. 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  $\text{Ca}$ . 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 cm<sup>3</sup> (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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 Vorteile ergeben. Textilchemisch sind das aus dem Verf. gewinnbare Aluminiummonoformat und ähnliche Verbindungen von Interesse. Die Umsetzung der Alkoholate mit Fettsäuren und Säure-anhydripen ergab neuartige Verbindungen, die organische Lösungsmittel stark gelatinieren.

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

W. [VB 171]