

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 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 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

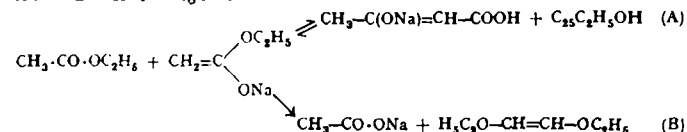
am 9. 1. 1950

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 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 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].