

σ_A/σ_B aus dem bi-ionischen Potential einer Zelle berechnet werden, in der die Membran sich zwischen Lösungen der Gegenionen A und B befindet. Die Voraussagen der Theorie werden an Kationen- und Anionen-Austauschermembranen auf Kolloidum-basis mit einer großen Zahl inwertiger Ionen bestätigt. Falls das Membranmaterial hohe Selektivität aufweist, kann das Verhältnis der Flüsse bei vergleichbaren Aktivitäten a_A und a_B extreme Werte annehmen. Hierin wird eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Aufnahme gewisser Ionen durch lebende Zellen gesehen.

J. W. LORIMER, E. I. BOTERENBROOD und J. J. HERMANS, Leiden: *Transporterscheinungen in Ionenaustauschermembranen*.

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse (für „diskontinuierliche Systeme“) wird konsequent auf ein System angewendet, das aus einer Ionenaustauschermembran zwischen zwei Lösungen besteht. An einer aus Natrium-carboxymethylcellulose und Viskose hergestellten Membran und KCl als Elektrolyt wurden bisher bestimmt: Überführungszahlen von K^+ und Wasser, Leitfähigkeiten und Konzentrationspotentiale. Es zeigt sich, daß der Transport von Lösungsmitteln zum Konzentrationspotential beiträgt und daß die Beweglichkeit von K^+ in der Membran stark von der Konzentration abhängt. Die Übereinstimmung zwischen direkt gemessenen und aus Potentialmessungen berechneten Überführungszahlen ist gut.

A. DESPIČ und G. J. HILLS, London: *Elektroosmose in geladenen Membranen*.

Die bei Anlagen eines elektrischen Feldes durch eine Membran transportierte Lösungsmittelmenge wird aufgespalten in den sog. elektroosmotischen Anteil und das Hydratwasser der gleichzeitig überführten Gegenionen. Die Größe der Anteile kann berechnet werden aus Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten (radioaktiv) und der Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Festionenkonzentration und vom Wassergehalt. Die Vortr. verwenden einen schwach sauren Austauscher aus vernetzter Polymethacrylsäure in Form von Stäben und Na^+ als Gegenion. Die Festionenkonzentration wird durch das p_H , der Wassergehalt durch partielle Entwässerung eingestellt. Als Hydratzahl für Na^+ ergibt sich 8 bis 9. — G. Schmid wandte sich in der Diskussion gegen die benutzte Definition des Begriffs Elektroosmose, die im Gegensatz zur bislang üblichen den Hydratwassertransport nicht einschließt.

K. S. SPIEGLER, R. L. YOEST und M. R. J. WYLLIE, Pittsburgh/Pa. (USA): *Elektrische Potentiale an porösen Packungen und Membranen*.

Behandelt wurden Konzentrationspotentiale und Leitfähigkeiten an Packungen aus Austauscherkörnern. Zur Berechnung der elektrischen Eigenschaften der Packung eignet sich ein einfaches Ersatzschaltbild, das aus drei parallel geschalteten Widerständen besteht; die Widerstände stellen die drei möglichen Wege für den Stromtransport dar: 1) ausschließlich durch die die Körner umgebende Lösung, 2) durch alternierende Schichten von Lösung und Austauscher, und 3) ausschließlich durch die sich berührenden Austauscherkörner. In verdünnten Lösungen ist die Leitfähigkeit des Austauschermaterials groß gegenüber der der Lösung und daher der Widerstand 3 klein gegenüber den anderen; in konzentrierten Lösungen überholt die Leitfähigkeit der Lösung die des Austauschers und der Widerstand 1 wird klein. Aus Messung der Leitfähigkeit der Packung in Abhängigkeit von der Konzentration kann unter vereinfachenden Annahmen das elektrische Potential der Packung berechnet werden. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist erstaunlich gut. Derartige Packungen können als Modell für Membranen mit „Leaks“ angesehen werden, d. h. Membranen mit mikroskopischen Rissen oder Bezirken äußerst geringer Festionenkonzentration.

T. R. E. KRESSMAN und F. L. TYE, London: *Einfluß der Stromdichte auf den Transport von Ionen durch Austauschermembranen*.

Unter Bedingungen, die den technischen Elektrodialyseverfahren zur Entsalzung von Wasser möglichst nahe kommen, wird die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte untersucht. In einer fünfzelligen Apparatur wird 0,1 n NaCl-Lösung in der Mittelzelle etwa zur Hälfte entsalzt. Die Mittelzelle ist durch „Permaplex“-Kationen- und Anionen-Austauschermembranen gegen die mit 1 n NaCl gefüllten Nachbarzellen abgeschirmt. Die Stromausbeute hat bei ca. 5 mA/cm² ein Maximum und sinkt bei Steigerung wie bei Verringerung der Stromdichte. ab. Die Vortr. wiesen nach, daß das Absinken der Ausbeute bei steigender Stromstärke auf die Beteiligung von H^+ - und OH^- -Ionen am Stromtransport durch die Membranen zurückgeht. Dieser Effekt tritt auf, weil bei hoher Stromdichte die Membran-

oberflächen an Na^+ bzw. Cl^- verarmen, die nicht rasch genug durch Konvektion und Diffusion nachgeliefert werden. Durch gründliche Rührung läßt sich die Stromausbeute auch bei hohen Stromdichten (35 mA/cm²) bis nahezu auf den Maximalwert bei 5 mA/cm² steigern. Das Absinken der Stromausbeute bei Übergang zu sehr geringen Stromdichten wird damit erklärt, daß die Diffusion von NaCl aus den Nachbarzellen durch die Membranen sich dann neben der elektrodialytischen Entsalzung bemerkbar macht.

D. HUTCHINGS und R. J. P. WILLIAMS, Oxford: *Einige Verwendungsmöglichkeiten für Elektroden mit Ionenaustauschermembranen*.

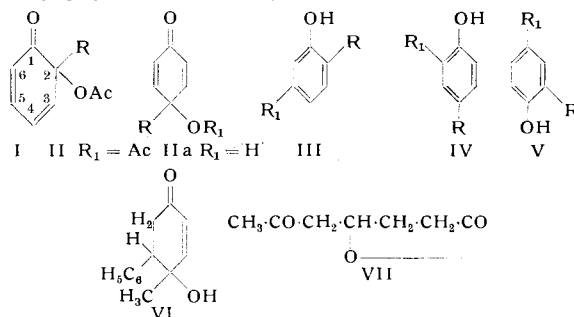
Die Verwendung von Kationenaustauschermembranen (Permaplex) zur Bestimmung von Ionenaktivitäten wird untersucht. Die Vortr. gelangen nicht zu befriedigenden Ergebnissen und bleiben gegenüber dieser Verwendung skeptisch. — In der Diskussion wurde verschiedentlich auf ermutigendere Resultate anderer Bearbeiter hingewiesen. [VB 784]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 4. Mai 1956

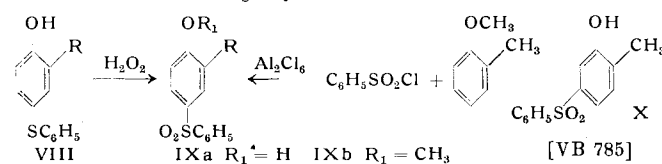
F. WESSELY, Wien: *Über die Chemie der Chinole*.

Die durch Oxydation von Phenolen mit $Pb(OCOCH_3)_4^{1)}$ relativ leicht erhältlichen Acetate der o-Chinole I (es können auch die anderen C-Atome durch Alkyl- oder Aryl-Reste besetzt sein) bzw. der p-Chinole II (es können auch die C-Atome 3 und 5 besetzt sein) zeigen als α,β -ungesättigte Ketone eine Reihe von theoretisch interessanten und auch präparativ brauchbaren Additionsreaktionen. Bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen ($R_1 = Me$) liefert I Phenole der allgemeinen Konstitution III; aus II entstehen mit Grignard-Verbindungen Phenole IV mit Li-organischen Verbindungen neben IV auch Phenole des Typs V. Der Reaktionsmechanismus²⁾ wurde aufgeklärt und auch gezeigt, daß bei der Verwendung der freien Chinole ein Zugang in die Reihe der hydroaromatischen Verbindungen möglich ist. So kann z. B. aus IIa ($R = CH_3$) mit C_6H_5MgBr die Verbindung VI erhalten werden.



Die Versuche aus den o-Chinolacetaten die freien Chinole zu erhalten, um auch hier einen Weg in die hydroaromatische Reihe zu erschließen scheiterten, da andere eigentümliche Reaktionen bei den Versuchen durch saure oder alkalische Verseifung die Acetyl-Gruppe abzuspalten eintreten. Aus der Vielfalt der experimentellen Ergebnisse³⁾ wurde die Einwirkung von 0,2 n NaOH in der Hitze auf I ($R = CH_3$) näher besprochen. Es bilden sich zwei Verbindungen: eine Monocarbonsäure $C_{14}H_{16}O_4$ (enthält ein Phenol-OH und eine CO-Gruppe), deren Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt ist und eine Verbindung der Konstitutionsformel VII, die durch Abbau und Synthese bewiesen wurde.

Während die meisten Additionsreaktionen an die o-, bzw. p-Chinolacetate durch eine primäre 1,2- bzw. 1,4-Addition an das konjugierte System $C=C-C=O$ ihre Erklärung finden, beobachtet man bei der Einwirkung von C_6H_5SH auf I ($R = CH_3$ oder C_6H_5) die Bildung von Reaktionsprodukten³⁾, denen die Konstitution VIII zukommt. Diese wird durch Synthese von IXb auf dem angedeuteten Weg bewiesen. VIII ist also formal ein 1,5-Additionsprodukt. Addition von $C_6H_5SO_2H$ an I ($R = CH_3$) führt aber wieder unter 1,4-Addition zum Sulfon X, dessen Konstitution ebenfalls durch eine eindeutige Synthese bewiesen wurde.



¹⁾ Z. B. Mh. Chem. 85, 69 [1954]. ²⁾ Z. B. Mh. Chem. 87, 24 [1956]. ³⁾ Unveröffentlicht.