

Kolloquium anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Dr. M. von Stackelberg.

H. STREHLOW und H.-M. KOEPP, Göttingen: *Ionen-solvatation in Lösungsmittelgemischen.*

Am Beispiel des Silbernitrats in Wasser-Acetonitril-Mischungen wurde das Problem der Ionensolvatation in Lösungsmittelgemischen experimentell untersucht. Mit der physikalisch begründeten Annahme, daß das Normalpotential des Redoxindikators Ferroin näherungsweise vom Solvens unabhängig ist, konnte aus EMK-Messungen ( $E_{\text{Ag}^+}^0 - E_{\text{Ferroin}}^0$ ) der Gang der freien Solvatationsenergie des Silber-Ions mit dem Molenbruch des Acetonitrils gewonnen werden. Es zeigte sich dabei, daß das Silber-Ion in Acetonitril um rund 10 kcal stärker gebunden wird als in Wasser. Umgekehrt wird das Nitrat-Ion stärker vom Wasser solvatisiert. Wegen dieser Unterschiede in den freien Solvatationsenergien der einzelnen Ionen reichern sich bei einer Lösung von Silbernitrat in einer Mischung von Wasser und Acetonitril in der Solvathülle des Silber-Ions Acetonitril und in der Solvathülle des Nitrat-Ions Wasser an. Auf Grund der unterschiedlichen Größe der Lösungsmittelmolekeln ändert sich dadurch der effektive Reibungsradius der im elektrischen Felde wandernden Ionen. Eine Messung des Waldenschen Produktes (Äquivalentleitfähigkeit · Viskosität) für Kation und Anion als Funktion der Solvenszusammensetzung bestätigt diese Erwartung. Ein direkteres Meßverfahren, das hier erstmals angewendet wurde, gibt ein quantitatives Maß für die auswählende Solvatation. Bei Bestimmungen der Hittorfschen Überführungszahl von Silbernitrat in Wasser-Acetonitril-Mischungen wurde das Lösungsmittel der beiden Elektrodenräume und des Mittelraumes durch quantitative Destillation vom Elektrolyten getrennt. Mit Hilfe von Dichtemessungen konnte die (sehr kleine) Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt werden, die durch den bevorzugten Transport des Acetonitrils in den Kathodenraum und des Wassers in den Anodenraum bedingt war. Aus derartigen Messungen lassen sich untere Grenzen für die Anzahl der von jedem Ion transportierten Solvensmolekeln als Funktion der Solvenszusammensetzung angeben. Diese unteren Grenzen dürften angenähert auch die wirklichen Transportsolvatationszahlen darstellen. [VB 875]

HELLMUTH FISCHER, Karlsruhe: *Inhibitionseffekte im Mechanismus kathodischer Abscheidungsvorgänge.*

Wesentliche Voraussetzung für alle Inhibitionsvorgänge, sei es der Korrosionshemmung oder der Inhibition rein kathodischer Prozesse, ist eine mindestens partielle Blockierung der zu beeinflussenden Metalloberfläche. Bei kolloiden (primären oder sekundär gebildeten) Inhibitoren kann u. U. noch eine Hemmung der Transportvorgänge infolge erhöhter Elektrolytviskosität oder Ausbildung eines Diaphragmas im Diffusionsfilm nahe der Metalloberfläche hinzukommen.

Kationenaktive organische Inhibitoren setzen die Grenzstromdichte der kathodischen Abscheidung von Wasserstoff aus HCl-Lösungen erheblich herab. Dies beruht erstens auf einem Bedeckungseffekt („scheinbare“ Grenzstromdichte, bezogen auf die geometrische Oberfläche, kleiner als „wahre“), und zweitens auf einer Hemmung des Transportweges durch im Diffusionsfilm angereicherten (und ausgeschiedenen) Inhibitor (sekundäre Inhibition).

Die Regel, wonach Grenzflächeninhibitoren der Korrosion in Säuren auch Inhibitoren rein kathodischer Vorgänge, z. B. der Metallabscheidung, sein dürften, trifft zwar qualitativ zu, doch bestehen im notwendigen Umfang der Blockierung der Metalloberfläche und der Transportwege bei der Korrosion und bei der Metallabscheidung beträchtliche quantitative Unterschiede: Denn erstens sollen die Inhibitoren zwar die Korrosion möglichst vollständig unterdrücken, keineswegs aber die kathodische Metallabscheidung.

Zweitens dürften in beiden Fällen zwar die elektrochemischen Teilschritte der kathodischen Abscheidung oder der anodischen Auflösung (Transportvorgänge im Elektrolyten, Ionendurchtritt durch die Doppelschicht, Ladung oder Entladung) auf grundsätzlich gleiche Weise inhibiert werden, doch haben die Inhibitoren in anderen nicht elektrochemischen Teilschritten (bei der  $H_2$ -Abscheidung: Sorption von  $H$ , Rekombination zu  $H_2$ ; bei der Metallabscheidung: Teilschritte der Kristallisation) ganz verschiedenartige Hemmfunktionen zu erfüllen.

Drittens kann zur primären Inhibition der Metallabscheidung noch sekundäre Inhibition hinzutreten, z. B. durch kolloides Metallhydroxyd, das sich in gewissen  $pH$ -Bereichen des Elektrolyten an der Kathode bildet, wenn sich mit dem Metall zugleich Wasserstoff abscheidet. [VB 873]

V. PRELOG, Zürich: *Untersuchungen von transanularen Reaktionen mit Hilfe von Isotopen.*

Reaktionen von Ringverbindungen, mit einer Ringgliederzahl 8–11, bei welchen ein Carbonium-Ion als Zwischenprodukt auftritt, verlaufen oft ganz oder teilweise nichtklassisch unter Hydrid-Verschiebungen<sup>1</sup>).

An monosubstituierten, einfachen Ringverbindungen läßt sich ein nichtklassischer Reaktionsverlauf durch Verwendung von Isotopen nachweisen, wie an Beispielen aus der Cyclodecan-Reihe gezeigt werden konnte.

Es wurde das Cyclodecyl-[1,2- $^{14}C_2$ ]-p-toluolsulfonat hergestellt und in wasserfreier Essigsäure solvolysiert. Die Solvolysprodukte, das cis- und das trans-Cyclodecen, wurden systematisch abgebaut und in den Abbauprodukten die Radioaktivität bestimmt. Wenn die Gesamtradioaktivität = 1,000 gesetzt wird, so findet man folgende Radioaktivitätsverteilung<sup>2</sup>):

	C:	1,2	3,10	4,9	5,8	6,7
in cis-Cyclodecen . . . . .	0,353	0,222	0,129	0,122	0,174	
in trans-Cyclodecen . . . . .	0,420	0,218	0,096	0,111	0,155	
ber. ohne H-Verschiebung	0,750	0,250	0,000	0,000	0,000	

Nach diesen Ergebnissen und besonders dem Radioaktivitätsminimum an C 4,5 bzw. 8,9 verläuft eindeutig ein großer Teil der Solvolyse unter 1,5 bzw. 1,6-Hydrid-Verschiebung. Dies ist eine bemerkenswerte Ausnahme vom Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen. Die Substitution bzw. Elimination findet nicht am C-Atom, welches im Ausgangsmaterial die reagierende Gruppe trägt, sondern an einem dazu auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes, transanular, liegenden statt.

Um einen weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus der transanularen Hydrid-Verschiebungen zu erhalten, wurde das Cyclodecyl-[5,5,6,6- $D_4$ ]-p-toluolsulfonat bereitet und seine Solvolysgeschwindigkeit in wasserfreier Essigsäure mit derjenigen der nichtdeutierten Verbindung verglichen. Das Fehlen eines Isotopeneffektes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_{H^+}^{25^\circ} = 4,60 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ;  $k_{D^+}^{25^\circ} = 4,55 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ )<sup>3</sup> deutet darauf hin, daß die bei der Solvolyse nachgewiesenen Hydrid-Verschiebungen über zwei klassische Carbonium-Ionen, die durch eine kleine Energiebarriere getrennt sind, und nicht über ein überbrücktes Carbonium-Ion als metastabiles Zwischenprodukt verlaufen. [VB 988]

## GDCh-Ortsverband Köln

am 9. November 1956

R. GRIESSBACH, Wolfen: *Anomale Reaktionen an Ionenaustauschern.*

Im letzten Jahrzehnt wurde die Theorie der Ionenaustauschvorgänge entscheidend gefördert durch die Zurückführung der Selektivität auf Quellungsdrucke und Ionenaktivitäten (gem. Gregor-Glueckauf). Gleichwohl verbleiben eine ganze Anzahl Anomalien, um deren weitere Erforschung man heute bemüht ist. So zeigt z. B. die Adsorptionsreihe für quaternäre Basen, die von zahlreichen Forschern bei Studien an Ionenaustauschern herangezogen worden sind, für Ionenaustauscher verschiedenen Typs einen abweichenden Gang. Dieser ist beispielsweise für Polymerisationsharze nach Versuchen von Pepper und Mitarbeitern völlig anders als bei Kondensationsharzen nach Kressman und Kitchener. Vortr. versuchte, die Anomalien zu ordnen und sie gruppenweise auf gewisse Einzelursachen und Ursachenkomplexe zurückzuführen. Einmal werden zusätzlich Nahkräfte zu den die Austauschprozesse beherrschenden Coulombschen Kräften wirksam: Polarisierung, Ionenpaarbildung, Blockierungsvorgänge sowie Molekeladsorption. Unter Hinweis auf einige neuere Forschungsarbeiten, insbes. über Adsorption saurer und neutraler Molekeln an Kationenaustauschern, wurden verschiedene Ursachen für die beobachtete adsorptive Bindung diskutiert. Auch wirken Ionenaustauscher als Ionen- und Kolloidsiebe. Neben Beispielen, die durch einfache mechanische Siebwirkung erklärt werden können, gibt es solche, welche die Ionenaustauscher als mit Kraftfeldern ausgestattete Raumsiebe charakterisieren.

Weiterhin wurden Reaktionen an und auf Ionenaustauschern behandelt; Nachreaktionen, Komplexbildung, Ladungseffekte und ähnliche Erscheinungen. An neuem Versuchsmaterial wurde u. a. auch eine Konzentrationsanomalie aufgeklärt, die bei Konkurrenz

<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 66, 612 [1954]; 67, 761 [1955] sowie V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By u. J. Würsch, Helv. chim. Acta 38, 1095 [1955].

<sup>2</sup>) Nichtveröffentl. Versuche von H. J. Urech.

<sup>3</sup>) Nichtveröffentl. Versuche von S. Borčić; vgl. dazu R. Heck u. V. Prelog, Helv. chim. Acta 38, 1541 [1955].

zwei verschiedener Ionen in Eintausch gegen ein drittes zu beobachten ist. Ferner wurde auf flüssige Ionenaustauscher als einem neuartigen Ionenaustauschertyp hingewiesen und schließlich auf die in den letzten Jahren entwickelten Molekelsieb-Zeolithe eingegangen, welche interessante Trennungen von Stoffen in der Gas- und Dampfphase ermöglichen.

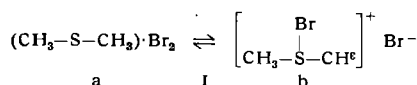
An Hand von Klein-Filter-Versuchen wurden Einzeleffekte und auch das Zusammenwirken verschiedener Effekte an Beispielen mit Gemischen einiger organischer Farbstoffe experimentell erläutert. [VB 853]

## GDCh-Ortsverband Stuttgart

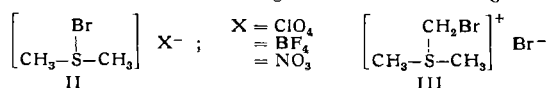
am 22. November 1956

H. BÖHME, Marburg: Über die Halogenadditionsprodukte von Thioäthern.

Die Umsetzung von Chlor und Schwefel-haltigen Verbindungen verläuft über primär entstehende Additionsprodukte vom Typ des 1865 von A. Cahours<sup>1)</sup> erstmals beschriebenen Dimethylsulfid-dibromids (I). Die von G. M. Bennet und F. S. Statham<sup>2)</sup> stammende Hypothese eines salzartigen Baus (Ib) entspricht dem reaktiven Verhalten dieser Verbindungen am besten<sup>3)</sup>.



Lösungen von I in flüssigem Schwefeldioxyd zeigen eine Leitfähigkeit von der Größenordnung eines Sulfonium- bzw. Ammoniumsalzes. Es gelang mit E. Boll beim Arbeiten in geschlossener Apparatur durch Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalisalzen in methanolischer Lösung einen Anionenaustausch herbeizuführen und Bromo-dimethyl-sulfonium-salze mit verschiedenen Anionen (II) darzustellen. Schließlich reagierten Thioäther-Halogen-Addi-



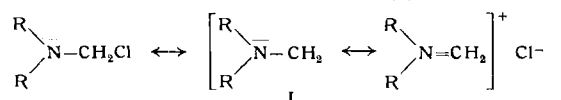
tionsprodukte auch mit aliphatischen Diazo-Verbindungen, z. B. I mit Diazomethan unter Bildung von Dimethyl-bromomethyl-sulfoniumbromid (III), analog zur Umsetzung sekundärer Oxonium-salze<sup>4)</sup>. [VB 867]

## GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

am 23. November 1956

H. BÖHME, Marburg: Aminomethylierungen mit  $\alpha$ -halogenierten Aminen.

Die durch Spaltung von Aminen mit Chlor oder Halogenwasserstoff gut zugänglichen  $\alpha$ -halogenierten Amine bzw. resonanzstabilisierten Imonium-Carbenium-salze (I)<sup>5)</sup> sind durch das



<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 135, 354 [1865].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1931, 1690.

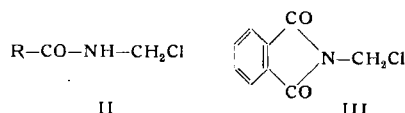
<sup>3)</sup> H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949], H. Böhme u. M. Clement, ebenda 576, 61 [1952], H. Böhme u. H. J. Gran, ebenda 577, 68 [1952], 587, 133 [1953].

<sup>4)</sup> F. Klages u. H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 [1952].

<sup>5)</sup> H. Böhme, E. Mundlos u. W. Lehnert, diese Ztschr. 68, 224 [1956].

sehr reaktionsfähige Halogenatom ausgezeichnet. Besprochen wurden vor allem die Umsetzungen mit Organomagnesium-Verbindungen oder Lithiumphenyl sowie mit  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen und anderen Stoffen, die durch reaktionsfähige Wasserstoff-Atome ausgezeichnet sind. Ein Teil der erhaltenen Reaktionsprodukte ist mit Hilfe der bisher bekannten Aminomethylierungs-Reaktionen nicht zugänglich.  $\alpha$ -halogenierte Amine eignen sich ferner zur Aminomethylierung aromatischer Verbindungen.

Den  $\alpha$ -halogenierten Aminen sind auch die durch ähnliches Reaktionsvermögen charakterisierten Acylamido-chlormethane zuzurechnen, die aus Acylamido-methanolen mit chlorierenden Mitteln erhalten werden, z. B. II oder III. Sie reagieren, wie mit F. Eiden gefunden wurde, gleichfalls mit Stoffen, die durch reaktionsfähige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen charakterisiert sind, z. B.  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen. Die Reaktionspro-



dukte lassen sich durch Solvolyse in die primären Amine überführen und sind einer Reihe von weiteren Umwandlungen zugänglich; sie verdienen damit als Zwischenprodukte Interesse. [VB 868]

## GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe

14. Lacktechnischer Diskussionsabend Hamburg

am 5. Dezember 1956

W. KLAUSCH, Hamburg: Säureanhydride in Polyestern.

Die Gegenwart primärer Hydroxyl-Gruppen führt bei der Säurezahlbestimmung Anhydrid-haltiger Substanzen zur Halbesterbildung und somit zur Verfälschung der Titrationsergebnisse (scheinbare Säurezahl). Können Anhydride vorhanden sein, so muß die Säurezahlbestimmung unter völligem Ausschluß primärer Alkohole geschehen (effektive Säurezahl). Aus der Differenz der scheinbaren und der effektiven Säurezahlen einer Substanz läßt sich einfach ihr Anhydrid-Gehalt berechnen. Derart wurde der Anhydrid-Gehalt im Verlaufe verschiedener Modellreaktionen zur Polyester-Bildung verfolgt. Als Modellreaktionen wurden Polykondensationen von Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure und Isophthalsäure mit verschiedenen mehrwertigen Alkoholen (Glycerin, Äthylenglykol und Triäthylenglykol) gewählt. Gleiche Kondensationsreaktionen wurden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen isotherm ausgeführt und der Verlauf der Umsetzung durch Untersuchung von Proben verfolgt. Bei Kondensationen mit einer Anhydrid-bildenden Dicarbonsäure traten beachtliche Anhydrid-Mengen im Laufe der Reaktion auf. Weder durch Alkohol-Überschuß bis zu 20% über das Äquivalentverhältnis hinaus noch durch Verwendung von NaOH als Veresterungskatalysator ließen sich Anhydrid-Bindungen in den Polyestern verhindern. Es wird der Schluß gezogen, daß es sich bei dem Anhydrid-Gehalt der Polyester weder um inter- noch intramolekulare Anhydridisierung, sondern um freies Phthalsäureanhydrid handelt, das entsprechend den Gesetzmäßigkeiten des Kondensationsgleichgewichtes während der Reaktion laufend über freie Phthalsäure rückgebildet wird.

Der Anteil der Anhydride an der Gesamtacidität vieler Polyester und Alkydharze läßt die Einführung der effektiven Säurezahl ( $SZ_{eff}$ ) statt der bisher gebräuchlichen, scheinbaren Säurezahl ( $SZ_{schein}$ ) wichtig erscheinen. [VB 876]

## Rundschau

**Radioaktiver Schwefel, <sup>35</sup>S, entstanden durch die Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung**, konnte im Regenwasser von P. S. Goel nachgewiesen werden. <sup>35</sup>S (ein  $\beta$ -Strahler mit 87 d Halbwertszeit) setzt damit die Reihe der Reaktionsprodukte der kosmischen Höhenstrahlung mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Argon-Kernen der Atmosphäre fort, wobei instabile Isotope des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Berylliums und Phosphors entstehen. Da Regenwasser oft einen beträchtlichen Gehalt an stabilem Schwefel aus ozeanischen Versprühungen oder Industrieabgasen in der Größenordnung von 0,08–0,7 mg/l hat, war der Nachweis des energiearmen <sup>35</sup>S infolge Selbstabsorption in den Präparaten schwierig. Die Radioaktivität des Schwefels, dessen Isolierung aus jeweils 150–200 l Regenwasser mittels Amberlite IRA-400 über die Fällung als BaSO<sub>4</sub>, Überführung in H<sub>2</sub>S, Absorption in NH<sub>4</sub>OH und Abscheidung in elementarer Form geschah, wurde zu etwa 70 Teilchen/h gefunden. Dies würde etwa einer Aktivität von durchschnittlich 1,9 Zerfällen pro Minute entsprechen, umgerechnet auf 1 l Regenwasser. Die Bildung des <sup>35</sup>S darf analog

der Bildung von <sup>32</sup>P durch kosmische Radioaktivierung von atmosphärischem Argon angenommen werden, aber auch ein Beitrag aus nuklearen Explosionen dürfte vorhanden sein. (Nature [London] 178, 1458 [1956]). —Mz. (Rd 495)

**Die exakte Bestimmung des Schmelzpunktes von Gold** ist H. Moser, J. Otto und W. Thomas gelungen. Vor 30 Jahren wurde der Schmelzpunkt auf 1063 °C festgelegt als Mittelwert der damals vorliegenden — bis zu 3 °C streuenden Messungen. Die Messungen wurden nach einer neuen gasthermometrischen Methode konstanter Gefäßtemperatur vorgenommen. Die wesentliche Verbesserung gegenüber allen bisherigen Messungen besteht darin, daß das doppelwandige Thermometergefäß aus Quarzglas vollständig in schmelzendes Gold eintaucht, wodurch beste räumliche Temperaturkonstanz erzielt wird. Systematische Fehler wurden durch Verwendung verschiedener Füllgase (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, Kr, Xe) erfaßt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Drucken vorgenommen, so daß eine Extrapolation auf den idealen Zustand auch ohne Kennt-