

zwei verschiedener Ionen in Eintauch 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.

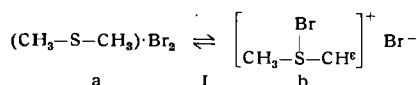
An Hand von Klein-Filter-Versuchen wurden Einzeleffekte und auch das Zusammenwirken verschiedener Effekte an Beispielen mit Gemischen einiger organischer Farbstoffe experimentell erläutert. [VB 853]

GDCh-Ortsverband Stuttgart

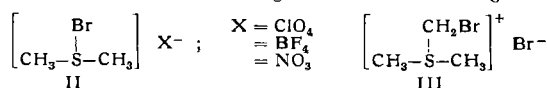
am 22. November 1956

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. Cahours¹⁾ erstmals beschriebenen Dimethylsulfidibromids (I). Die von G. M. Bennet und F. S. Statham²⁾ stammende Hypothese eines salzartigen Baus (Ib) entspricht dem reaktiven Verhalten dieser Verbindungen am besten³⁾.



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-



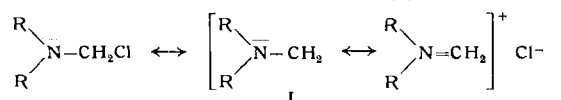
tionsprodukte auch mit aliphatischen Diazo-Verbindungen, z. B. I mit Diazomethan unter Bildung von Dimethyl-bromomethyl-sulfoniumbromid (III), analog zur Umsetzung sekundärer Oxonium-salze⁴⁾. [VB 867]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

am 23. November 1956

H. BÖHME, Marburg: Aminomethylierungen mit α -halogenierten Aminen.

Die durch Spaltung von Aminen mit Chlor oder Halogenwasserstoff gut zugänglichen α -halogenierten Amine bzw. resonanzstabilisierten Imonium-Carbenium-salze (I)⁵⁾ sind durch das



¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 135, 354 [1865].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 1690.

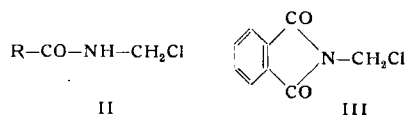
³⁾ H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949], H. Böhme u. M. Clement, ebenda 576, 61 [1952], H. Böhme u. H. J. Gran, ebenda 577, 68 [1952], 587, 133 [1953].

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

⁵⁾ 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 β -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. α -halogenierte Amine eignen sich ferner zur Aminomethylierung aromatischer Verbindungen.

Den α -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. β -Dicarbonyl-Verbindungen. Die Reaktionspro-



dukte lassen sich durch Solvolysen 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, ³⁵S, entstanden durch die Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung, konnte im Regenwasser von P. S. Goel nachgewiesen werden. ³⁵S (ein β -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 ³⁵S 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 BaSO₄, Überführung in H₂S, Absorption in NH₄OH 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 ³⁵S darf analog

der Bildung von ³²P 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 (N₂, Ar, CO₂, Kr, Xe) erfaßt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Drucken vorgenommen, so daß eine Extrapolation auf den idealen Zustand auch ohne Kennt-