

Aktivitäten der an Kaolinit austauschfähig gebundenen Ca-, Ba-, La-Ionen

Von Prof. Dr.-Ing. ULRICH HOFMANN
und Dipl.-Ing. W. BURCK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Ein erheblicher Teil der keramischen Produkte wird als Schlicker in Gipsformen gegossen. Die Verflüssigung beruht auf dem Austausch von Na-Ionen¹⁾. Der gleiche Austausch gestattet es, hochquellfähige Bentonite für die Bohrspülung oder für den Gießereisand herzustellen. Es wurden die Gleichgewichte der Verflüssigungsreaktionen Ca-Kaolinit + Na₂C₂O₄ bzw. Na₂CO₃, Ba-Kaolinit + Na₂SO₄ und La-Kaolinit + Na₂C₂O₄ in wässriger Suspension gemessen durch Zugabe des Na-Salzes zum Kaolinit wie auch durch Schütten von Na-Kaolinit mit den schwerlöslichen Salzen CaC₂O₄, CaCO₃, BaSO₄, La₂(C₂O₄)₃. Die Messungen ergaben die Aktivitäten der Kationen auf dem Kaolinit. Die Werte der Tabelle 1 gelten für einen zur Hälfte mit Ca-, Ba-, La-Ionen und zur Hälfte mit Na-Ionen belegten Kaolinit und für 100 g Kaolinit in 1 l Lösung.

Kationen	auf zur Hälfte belegtem Kaolinit	im L. Prod. des schwerlös. Salzes unter dest. H ₂ O
Ca	1,7 · 10 ⁻⁶	4,5 · 10 ⁻⁵ CaC ₂ O ₄ · H ₂ O
Ca	2,0 · 10 ⁻⁶	9,5 · 10 ⁻⁵ CaCO ₃
Ba	1,5 · 10 ⁻⁷	1,0 · 10 ⁻⁵ BaSO ₄
La	0,7 · 10 ⁻⁹	2,3 · 10 ⁻⁶ La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 9 H ₂ O

Tabelle 1. Wirksame Aktivitäten der austauschfähigen Kationen am Kaolinit [Mol/l]

Die Übereinstimmung der beiden Werte für die Aktivität der Ca-Ionen ist befriedigend. Die Reihenfolge der Aktivitäten Ca > Ba > La entspricht der Hofmeisterschen Reihe. Sie sind aber um Zehnerpotenzen niedriger als im Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Salze in destilliertem Wasser.

Daraus folgt: Die Bindung der Ca-, Ba-, La-Ionen an den Kaolinit ist stärker als an die Anionen der schwerlöslichen Salze. Mit Na₂C₂O₄ oder Na₂CO₃ kann man zwar einen Ca-Kaolinit verflüssigen; beim salzfreien Auswaschen des verflüssigten Kaolinit erfolgt jedoch aus dem beigemengten schwerlöslichen Ca-Salz der Rückumtausch und man erhält schließlich den ursprünglichen Ca-Kaolinit. Die Herstellung eines elektrolytfrei gewaschenen Na-Kaolinit aus einem Ca-, Ba-, La-Kaolinit ist nur möglich mit Na-Salzen, wie z.B. NaCl, deren Anionen ein leicht lösliches Ca-, Ba-, La-Salz bilden, das mit der überschüssigen Na-Salzlösung ausgewaschen werden kann. Wegen der ungünstigen Gleichgewichtslage muß man dabei hohe Angebote und hohe Konzentrationen des Na-Salzes anwenden.

Eingegangen am 12. April 1961 [Z 81]

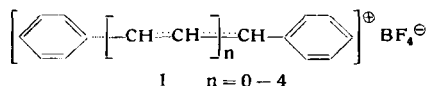
¹⁾ W. Czerch, K. Frühauf u. U. Hofmann, Ber. dtsch. Keram. Ges. 37, 255 [1960].

Synthese von Polymethin-carbonium-Salzen

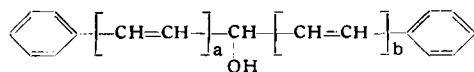
Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dr. H. PELSTER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Wir berichteten über die Darstellung von 1- bzw. 3-Alkyldenazulenium-Salzen¹⁾ durch Umsatz von 1- bzw. 3-α-Hydroxy-alkylazulen mit einer 54-proz. Lösung von HBF₄ in Äther (aus BF₃-Ätherat und wasserfreier Flußsäure). Auf dem gleichen Wege erhielten wir kristallin die bisher unbekannt, intensiv farbigen



Polymethin-carbonium-Salze vom Typ I (Ausb. 60–70%), bei denen sich die positive Ladung (im Gegensatz zu den p,p'-Dimethylamino-Derivaten²⁾) von I (n = 0–2)) ausschließlich auf die C-Atome verteilt. Als Ausgangsprodukte verwendeten wir die sek. Polyalkohole II bis V, die durch Reduktion der Ketone mit Natriumborhydrid bei Zimmertemperatur erhalten werden.



- II a = 1; b = 0 (Fp 54–55 °C)
- III a = 2; b = 0 (Fp 78–79 °C)
- IV a = 2; b = 1 (Zers.-P. 114–117 °C)
- V a = 2; b = 2 (Fp 108–109 °C)

Die thermische Stabilität der sauerstoffempfindlichen Polyalkohole II–V nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, die der Polymethin-carbonium-Salze dagegen zu.

Die Polymethin-Salze von Typ I mit n = 0 bis 3 sind unterhalb –40 °C in inerte Atmosphäre stabil, bei Zimmertemperatur dagegen nur kurze Zeit beständig. Das Salz I mit n = 4 ist auch bei 20 °C länger haltbar. Mit nucleophilen Agenzien reagieren die Salze überaus leicht. Das Absorptionsmaximum des auch von V. Gold³⁾, allerdings nur in Lösung, erhaltenen Diphenylcarbonium-Ions I (n = 0) im sichtbaren Gebiet liegt bei 420 mμ. Kettenverlängerung um jeweils eine C=C-Doppelbindung bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im sichtbaren Gebiet um durchschnittlich 67 mμ (empirische Regel: λ_{max} = 420 + 67 · n; n = Anzahl der C=C-Doppelbindungen). I (n = 0 bis 4) zeigen Thermochromie und Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen.

n	Farbe d. Kristalle	Farbe in Lösung		λ _{max} [mμ] in Methylenchlorid; 20 °C
		Zimmertemp.	bei –80 °C	
0	orange (Öl)	gelb	gelb	420
1	rot	orange	gelb	485
2	blauviolett	rot	orange	555
3	blau	blau	farblos	621
4	grünblau	grün	farblos	688

Tabelle 1

Näheres, auch über entspr. Polymethin-Anionen, erscheint an anderer Stelle. Eingegangen am 27. April 1961 [Z 80]

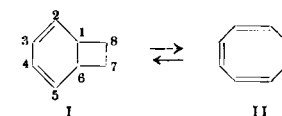
¹⁾ K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 72, 781 [1960]. – ²⁾ R. Wizinger, Chimia 15, 89 [1961]. – ³⁾ V. Gold u. F. L. Tye, J. chem. Soc. [London] 1952, 2172.

Über das valenzisomere System Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) — Cyclooctatrien-(1.3.5)

Von Doz. Dr. EMANUEL VOGEL, Dr. O. ROOS
und Dipl.-Chem. K.-H. DISCH

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

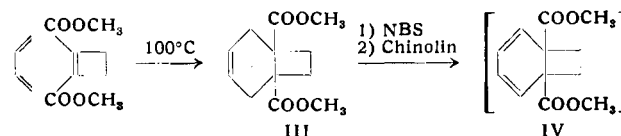
Zwischen Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (I) und dem valenzisomeren Cyclooctatrien-(1.3.5) (II) stellt sich nach A. Cope und Mitarbeitern¹⁾ bei 80–100 °C ein Gleichgewicht ein, in welchem I



und II im Mengenverhältnis von 15:85 vorliegen. Infolge des geringen Unterschieds in der freien Energie der beiden Isomeren (schätzungsweise 0,5–2 kcal/Mol) genügen bereits elektronische

oder sterische Substituenteneffekte, um das Gleichgewicht praktisch völlig nach der Seite des mono- bzw. bicyclischen Isomeren zu verschieben²⁾.

Beim Versuch, den Ester IV zu synthetisieren, entstand als einziges Produkt der valenzisomere Ester V (Fp 68 °C). Dessen Achtringstruktur wurde durch Abbau mit Ozon zu α,α'-Diketo-adipinsäure-dimethylester bewiesen. Auch das UV-Spektrum des Esters (λ_{max} = 300 mμ; ε = 6200 und λ_{max} = 225 mμ; ε = 20900) spricht für die Trienstruktur.



Der aus V durch saure Verseifung erhaltenen Säure (Fp 260 °C, Zers.) schreiben wir auf Grund ihres UV-Spektrums (λ_{max} = 299 mμ; ε = 6200 und λ_{max} = 224 mμ; ε = 19500) ebenfalls Achtringstruktur (VI) zu. Doch erhält sie sich bei manchen Reaktionen so, als ob sie in der bicyclischen Struktur VII vorläge; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Anhydrid VIII (Fp 107 bis 108 °C), das sich katalytisch zum Anhydrid (Fp 111–112 °C) der Bicyclo[4.2.0]octan-dicarbonsäure-(1.6) hydrieren läßt. Während das UV-Spektrum der Säure VI infolge Einbeziehung der Carboxylgruppen in das konjugierte

