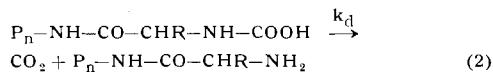
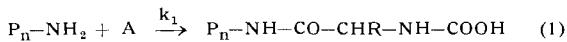


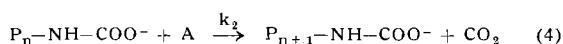
Lösungsmittel entspricht, bleibt der Charakter der Kurven erhalten. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten und theoretischen Erwartungen ist beim Polystyrol ausgezeichnet und weit aus besser als beim Polymethacrylat.

R. BUYLE und B. HARGITAY, Brüssel: Der Polymerisationsmechanismus der Leuchsschen Anhydride.

Die durch Basen initiierte Polymerisation der Leuchsschen Anhydride, die unter Decarboxylierung zu linearen Polypeptiden führt, wurde am γ -Benzyl-glutamat-N-carboxy-anhydrid in Dioxan- und Chloroform-Lösung untersucht. Die Kinetik der Reaktion zeigt, daß zwei Reaktionsschritte vorliegen: ein langsamer Primärschritt, gefolgt von einem schnellen Wachstumsschritt, der auf Grund von IR-Messungen mit dem Auftreten von α -Wendeln zusammenfällt. Auf Grund von Messungen wird ein ionischer Mechanismus vorgeschlagen (Anhydrid = A):



oder in Anwesenheit eines Amins:



Von den beiden Wachstumsschritten (1) und (4) scheint der letztere schneller und folglich bevorzugt zu sein.

Damit ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit als Gleichung, die mit den experimentellen Werten im Einklang steht (5).

$$-\left(\frac{dA}{dt}\right)_{II} = k_2(P-NH-COO^-)(A) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_d}\right)^{1/2} K^{1/2} (I)_o (A)^{3/2} \quad (5)$$

Die Stabilisierung der recht instabilen Form des ionisierten Carbamats (Gleichung 3) ist durch eine Resonanzstruktur in der hierfür gut geeigneten α -Wendel möglich.

O. ELLEFSON, Oslo: Eine neue kristalline Modifikation der Cellulose, aufgefunden in hydrolysierten Proben von Baumwolle und Zellstoff.

Eine neue Modifikation der Cellulose wird dadurch zugänglich, daß natürliches Material (Baumwolle, Zellstoff) 2 bis 4 h mit überkonzentrierter Salzsäure (etwa 40 Gew.-%) bei 20 °C gequollen wird. Nach Verdünnen und Neutralisieren wird die Cellulose durch Erhitzen auf 95 °C in kristalliner Form ausgefällt. Im Röntgendiagramm erscheinen nach längerer Quellung, deren Dauer vom Typ der Probe und von der Salzsäurekonzentration abhängt, vier Maxima, die in der ursprünglichen Cellulose nicht vorhanden sind. Sie entsprechen Abständen von 6,31; 5,70; 5,13 und 3,99 Å.

Setzt man die Quellung allzulange fort (meist schon bei > 4 Stunden), so verschwinden diese Maxima, was auf einen selektiven Abbau dieser Modifikation hindeutet. Eine Anreicherung der neuen Cellulose-Modifikation bis zu 50 % ist durch Fraktionierung möglich, wobei die angereicherte Fraktion 20 Gew.-% ausmacht.

Die Analyse zeigt, daß es sich um reine Cellulose handelt. Die auf Grund der vier Bänder im Röntgendiagramm begonnene Strukturuntersuchung der neuen Cellulose-Modifikation deutet auf eine monokline Elementarzelle hin, die denjenigen der Cellulose I und II sehr ähnelt. [VB 278]

Kolloid-Gesellschaft

22. und 23. Oktober 1959 in Bad Oeynhausen

Aus den Vorträgen:

J. S. GREGG, Exeter (England): Die Herstellung hochdisperser fester Stoffe.

Vortr. behandelte in Einzelheiten das Mahlen von Graphit. Die Teilchen werden dabei zuerst quer zu den Ebenen des Graphits zerspalten. Sobald sie aber annähernd gleiche Größen besitzen (um 400 Å), geht die Zerkleinerung in Richtung des Graphitgitters, bis etwa Teilchengrößen von 30 Å erreicht sind; das entspricht ungefähr 600 m² Oberfläche je Gramm. Zermahlt man Magnesiumhydroxyd, so werden die Kristall-Plättchen ebenfalls zerbrochen und gespalten, aber die erhaltenen Teilchen lagern sich rasch wieder zusammen und der Anstieg der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche wird schließlich gering. Abschließend wurde die Veränderung der spezifischen Oberfläche, des Poren-Volumens und die Porengrößenverteilung diskutiert, welche sich beim Erhitzen von Kiesel-Gel und Zinnoxyd-Gel ergeben.

H. PFLEGER und H. KAUTSKY, Marburg/L.: Kiesel-säuresole als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer¹.

Fußend auf Arbeiten von H. Kautsky und Mitarbeitern²), die die leidoide Struktur der durch Ausfrieren aus dem Graham-Sol erhältlichen Kieseläure H₂Si₂O₅ nachgewiesen haben, wurde das Kieseläuresol selbst viscosimetrisch und chemisch untersucht. Die Vermutung, daß das Sol aus starren, kompakten und voneinander unabhängigen Blättchen monomolekularer Dicke besteht, läßt sich mit den Experimenten nicht vereinbaren. Die starke Abhängigkeit der Viscosität von der Aufladung der Kieseläurennetze sowie die Abnahme des Molgewichts bei pH 8 bis 9 (hierbei findet noch kein Abbau der Kieseläurennetze statt) führen zu einer neuen Modellvorstellung, wonach die einzelnen Kieseläure-Teilchen aus mehreren über Si—O—Si-Bindungen verbundenen Kieseläurennetzen monomolekularer Dicke bestehen. Diese Vorstellung wird durch weitere Viscositätsbestimmungen unter wechselnden Bedingungen in Verbindung mit Diffusions- und Sedimentationsmessungen sowie Untersuchungen der Austauschgeschwindigkeit H⁺ gegen (CuOH)⁺ an durch Ausfrieren aus verschiedenen Solen gewonnener Kieseläure bestätigt. Durch die Beweglichkeit der die einzelnen Kolloideinheiten bildenden Kieseläurennetze an den Si—O—Si-Knäpfstellen ist eine weitgehende Formänderung möglich, die in ungeladenem Zustand der Kieseläure zu einer Art Knäuelung

führt. Daneben kommt es wahrscheinlich zu einer weiteren die Viscosität beeinflussenden Formänderung der Kolloideinheiten durch Rollung der Netze, die durch eine starke Aufladung der Kieseläurenoberfläche verursacht wird. Bei fortschreitender Alterung der Sole findet neben der normalen intermolekularen Verknüpfung von Kieseläurennetzen zu größeren Gebilden außerdem eine intramolekulare Verbindung zwischen den Rändern der die einzelnen Solteilchen bildenden Netze statt, wodurch eine Formänderung durch Entknäuelung in Abhängigkeit von der Aufladung stark behindert wird. Im feuchten Kieseläure-Gel, das durch Alterung aus dem Graham-Sol entsteht, ist das beschriebene Modell ebenfalls verwirklicht, so daß die Übertragung obiger Modellvorstellung auch auf das entwässerte Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit erlaubt ist.

W. NOLL, K. DAMM und R. FAUSS, Leverkusen: Neue Untersuchungen zur Bestimmung von OH- und H₂O-Gehalten in Kieseläure-Gelen.

Adsorptiv gebundenes Wasser und Silanol-Gruppen in Kieseläuren-Gelen reagieren verschieden schnell mit Karl-Fischer-Reagenz. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich zur quantitativen Bestimmung von Wasser und OH-Gruppen auswerten; sie kommen besonders deutlich zur Geltung, wenn man nicht, wie üblich, mit einem Überschuß von Karl-Fischer-Reagenz titriert, sondern dafür sorgt, daß der Überschuß während der gesamten Titration sehr klein ist und nicht mehr als ca. 10⁻³ mg Jod/ml beträgt. Die Titration ist unter diesen Bedingungen nicht mehr visuell möglich; sie wurde nach der Dead-Stop-Methode und mit einer automatisch arbeitenden Titrationseinrichtung verfolgt. Man kann so den Wassergehalt der Kieseläure-Gelen mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen. Die Gehalte an Silanol-Gruppen ergeben sich aus der Differenz des bei 1100 °C bestimmten Gesamtwassergehaltes und des nach Karl-Fischer bestimmten adsorbierten Wassers.

Mit Hilfe der Methode wurde der Wasser- und Silanol-Gehalt von Kieseläure-Gelen im Normalzustand und nach einer Trocknung bei definierter Luftfeuchtigkeit bis zu 1100 °C bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die Austrreibung des adsorbierten Wassers und die Kondensation der Silanol-Gruppen sich überschneiden und entgegen Literaturangaben nicht voneinander zu trennen sind. Nach der Trocknung wird die Rückaufnahme des Wassers durch Adsorption bzw. Rückbildung von Silanol-Gruppen bestimmt.

M. MÄRTENSSON und G. LINDSTRÖM, Stockholm: Untersuchungen der Gasadsorption an gesinterten porösen Membranen, die für die Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Diffusionsverfahren anwendbar sind.

Die untersuchten Membranen bestehen aus Aluminium. Das Metall wird durch Zerstäubung in einem elektrischen Lichtbogenpulverisiert, auf ein feinmaschiges Netz ausgefällt und schließ-

¹) Für die Sedimentations- und Diffusionsmessungen in den Beiringwerken Marburg, sowie im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt, danken wir Prof. Dr. H. E. Schulte und Prof. Dr. J. Stauff, sowie ihren Mitarbeitern herzlich. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

²) H. Kautsky u. R. Irnich, Z. anorg. allgem. Chem. 295, 193 [1958]; H. Kautsky u. H. Pfleger, ebenda 295, 206 [1958]; H. Kautsky u. H. Saukel, Z. Elektrochemie 63, 355 [1959].

lich gepreßt und gesintert. Die Membranen können mit Vorteil für die Anreicherung der Uran-Isotope mit dem Gasdiffusionsverfahren angewendet werden.

Die Untersuchung von Adsorptionsisothermen gibt eine Reihe von wertvollen Angaben über die Membran-Struktur. Aus Adsorptionsmessungen mit nicht-korrosiven Gasen wurden der mittlere Porenradius und die Verteilung der Porengröße bestimmt. Diese Eigenschaften sind für den Trennfaktor der Membranen entscheidend. Die Beständigkeit der Membranen gegen Uranhexafluorid wurde durch Adsorptionsversuche geprüft.

H. RECHMANN, Leverkusen: *Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalendurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ .*

Die bisher bekannten sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmungsmethoden haben ihre untere Grenze bei einem Teilchendurchmesser von 2 μ . Es wurde eine vollautomatisch arbeitende Sedimentationswaage beschrieben, bei der der Meßbereich bis zu 0,1 μ erweitert ist. Dies gelingt mit Hilfe einer hochempfindlichen Torsionswaage, an die an Stelle der bisher üblichen Waagschale ein allseitig geschlossener Tauchkörper angehängt wurde, der in die zu analysierende Suspension eintaucht und dessen Gewicht so bemessen ist, daß auf Grund des Auftriebs sich nur eine sehr geringe Vorbelaßung der Waage ergibt. Wegen der Empfindlichkeit der Anordnung kann die Sedimentationshöhe ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Analysen auf 2,5 cm verkürzt werden. Hierdurch erzielt man einen erheblichen Zeitgewinn. Außerdem wird die zur Analyse erforderliche Substanzmenge sehr gering.

Die Sedimentationseinrichtung liefert auf einem Schreiber eine kumulative Sedimentationskurve in Form einer Stufenkurve mit bis zu 400 Stufen. Die Genauigkeit einer graphischen Auswertung dieser Kurve wird dadurch erheblich verbessert, daß das sedimentierende Gut selbst die Vorschubgeschwindigkeit des Diagrammstreifens während der Sedimentation mehrmals um einen festen Faktor verringert, und zwar immer dann, wenn die Neigung der kumulativen Kurve ohne diese Geschwindigkeitsverringerung des Papiervorschubs einen bestimmten Wert unterschreiten würde.

Für Serien-Analysen wurden nach dem Stokesschen Gesetz graduierte Skalenstäbe hergestellt, so daß die Diagrammauswertung in kürzester Zeit auch angelernten Laborkräften möglich ist.

Es wurde an Beispielen von Zirkonerzpulver und Titandioxyd-Pigment gezeigt, daß man die Apparatur sowohl zur Kornverteilungsanalyse als auch zur Ermittlung der in einer Suspension vorliegenden Agglomeratgröße verwenden kann.

J. L. v. EICHORN, München: *Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse, insbesondere von Böden und deren „Tonfraktion“.*

Allen Sedimentationsmethoden zur Ermittlung von „Korngrößen“ liegen bisher die Annahmen zugrunde: Im Gültigkeitsbereich Stokesscher Umströmung um eine Kugel gelte deren Widerstandsgesetz auch für Partikel einer Suspension; die Einfachheit dieses Gesetzes müsse man aufgeben, wenn man die Partikel nicht durch ihre „äquivalenten Kugeln“ ersetze. Aber schon bei Volumenkonzentrationen von 0,02 % an führt die für „zu nahe“ Wände experimentell bestätigte Theorie der Störung der Strömungsfelder zu Erhöhungen der effektiven Zähigkeit im Stokesschen Gesetz von 3 bis 7 %, steigend auf 10 bis 16 %, bei 0,2 Vol %, der vorsichtigerweise oft als maximal gewählten Konzentration, wenn jene Theorie auf Störungen durch Nachbarpartikel übertragen wird. Für scheiben- und stabförmige Partikel hat diese Störung vermutlich den Vorteil, daß sie sich parallel ausrichten, so daß man auf solche Partikel die Strömungswiderstandsformeln für parallel zur Strömung orientierte, flache bzw. gestreckte Rotationsellipsoide anwenden kann. Ersetzt man sie, wie vorgeschlagen wird, durch die „äquivalenten Scheiben“ bzw. „Stäbe“, die für solche Partikel anstelle ihrer „äquivalenten Kugeln“ treten, so ergeben sich einfache Beziehungen, nach welchen sich bei getrennt ermittelten Durchmesser/Dicken- bzw. Längen/Durchmesser-Verhältnissen die Scheibendurchmesser bzw. die Stablängen aus den meßbaren „fallgeschwindigkeitsäquivalenten Kugeldurchmessern“ errechnen lassen.

Eine andere, bisher wenig durchforschte Problemgruppe ist die notwendige Unterscheidung zwischen mitsedimentierenden „Solvathüllen“ um die Partikel und den gewöhnlichen „Zähigkeits Hüllen“, die nur gemäß dem Stokesschen Gesetz mitgeschleppt werden. Bei Tonmineralen ist aus anderen Erscheinungen bekannt, daß bis zum 17-fachen Volumen Wasser an ihre scheibenförmigen Partikel gebunden sein kann. Das hängt auch vom benutzten Dispergiermittel ab. Um die Fallgeschwindigkeit nicht zu verfälschen, ist bei den Tonfraktionen der Böden das übliche Aufschlußmittel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jedenfalls nicht auch als Dispergiermittel für die Sedimentationsmessung zu benutzen.

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: *Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schicht-silicaten, Polyphosphaten und Nucleinsäuren* (nach Untersuchungen mit K. Kühn und Armin Weiss).

Die Quellung des Kollagens wird gelenkt sowohl durch die anionischen Gruppen ($-\text{COO}^-$) wie durch die kationischen Gruppen ($-\text{NH}_3^+$) in den Seitenketten der Aminosäuren. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man diese Gruppen chemisch verändert.

Für die Quellung der Schichtsilicate, Polyphosphate, Nucleinsäuren und vieler anderer Polysäuren (Carbon- und Sulfonsäuren) sind in erster Linie die austauschfähigen Kationen maßgebend. Trotz der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und in der Struktur dieser hochmolekularen Verbindungen folgt die Quellung ähnlichen Gesetzen: Erdalkali-Ionen lassen nur eine begrenzte Quellung zu. Na- und Li-Ionen können bei mäßiger Dichte der Ionenbelegung die Quellung bis zu einer Auflösung in die einzelnen Silicat-Schichten oder Polysäureketten steigern (Beispiele: Verflüssigung bei Kaolin, erhöhte Viscosität bei Bentoniten, Verderben des Ackerbodens durch Meerwasser, Auflösung und Gel-Bildung bei Polyphosphat). K-Ionen können bei hoher Dichte der Ionenbelegung die Quellung verhindern (Beispiel: Glimmer, Kalifestlegung im Ackerboden, Unlöslichkeit des Kurrolschen Salzes). Diese bedeutungsvollen Unterschiede in der Wirkung von Na-, K- und Ca-Ionen lassen sich aus der verschiedenen Größe und Ladung der Kationen verständlich machen.

Langkettige, insbes. quartäre Ammonium-Ionen ermöglichen die Quellung in organischen Flüssigkeiten (Beispiel: organophile Bentonite).

O. HENNIG, Jena: *Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen.*

Durch Erhitzen hergestellte Seifenlösungen zeigen beim Abkühlen oft Gelierungseffekte, d. h. sie erstarrn zu mehr oder weniger festen, klar durchsichtigen oder trüben Gelen. Während eine wässrige oder alkoholische Lösung von Natriumstearat bei der Abkühlung bei 71 °C geliert, geliert eine Natriumstearat-Lösung in Dekalin bereits bei 132 °C. Im zweiten Fall ist überdies ein geeigneter Zusatz (Seife: Zusätze $\sim 5:1$) notwendig. Je nach Art des Zusatzstoffes treten Unterschiede der Festigkeit, Elastizität, Stabilität, Thixotropie und anderer Gel-Eigenschaften ein. Besonders feste Gele werden mit Wasser, niederen Alkoholen, n-Carbonsäuren, und Säureamiden erhalten, während höhere Alkohole, Di-carbonsäuren, n-Carbonsäure-ester und n-Carbonsäure-halogenide keine Gel-Bildung bewirken. Durch Verwendung einer geeigneten Glasautoklavenapparatur wurden auch mit Benzol, Hexan, Heptan, Cyclohexan usw. Natriumstearat-Gele erhalten. Eine Ausnahme bildet n-Pentan, mit dem Natriumstearat auch bei Druckbehandlung nicht geliert. Als Ursache für die unterschiedliche Wirkung der Zusatzstoffe werden morphologische Veränderungen der Seife in Betracht gezogen, d. h. es kommt beim Abkühlen (Auskristallisieren) durch unterschiedliche Adsorption der Zusatzstoffe an den wachsenden Seifenkristallen zur Ausbildung anisometrischer Teilchen, die zu einer Gerüstbildung besonders geeignet sind. Während ein Natriumstearat/Wasser-Gel mikroskopisch sphärolithisch angeordnete Seifenfibrillen aufweist, zeigt ein Natriumstearat/Benzol-Gel schwammartig angeordnete Seifenlamellen.

H. THIELE und **J. LANGE**, Kiel: *Feldausnützung bei Elektrodialyse.*

Mit einem einfachen Dreikammer-Gerät wurde zunächst das Material für die Elektroden ermittelt. Geeignet sind rhodiumplattiertes Glas oder Acrylglas als Anode und Graphit als Kathode.

Reines Wasser in den Elektrodenkammern ergibt ein niederes Potential an der Sollkammer. Mit 0,001 n HCl und 0,001 n NaOH in den Außenkammern wird das angelegte Feld am besten ausgenutzt. Rückdiffusion von Na- und Cl-Ionen tritt unter Spannung nicht auf.

Vordialyse des Sols im 30 °-schrägen Zylinder verkürzt die Zeit der Elektrodialyse um ein Drittel.

Am Polyvinylalkohol als Beispiel eines kolloiden Nichteletrolyten wurde die Wirksamkeit der Anordnung geprüft.

P. EKWLÄLL, **I. DANIELSSON** und **L. MANDELL**, Åbo (Finnland): *Assoziations- und Phasengleichgewichte bei der Einwirkung von Paraffin-alkoholen auf wässrige Lösungen von Assoziationskolloiden.*

Wasserunlösliche Paraffin-alkohole bilden in verd. Seifenlösungen Alkohol-Seifenionen-Aggregate oder auch Mischmizellen. Bei stärkerem Alkoholzusatz scheiden sich mesomorphe, wasserhaltige Alkohol-Seifen-Phasen ab. An einem Modellsystem aus Natriumcaprylat, Dekanol und Wasser wurden diese Assoziations- und Phasengleichgewichte studiert. Ein Dreieckdiagramm zeigt zwei Gebiete mit homogenen, isotropen Lösungen, und zwar das eine mit

Wasserlösungen, das andere mit Dekanol-Lösungen. Außer dekanol-haltiger Kernseife, treten mesomorphe dekanol-haltige Klumpseife sowie vier bis fünf weitere mesomorphe dekanol-, caprylat- und wasserhaltige Phasen auf. Der Wassergehalt einiger mesomorpher Phasen kann recht erheblich sein. Die Wasseraufnahme wird durch ein *Donnan*-Gleichgewicht geregelt. Sie tritt ein, sobald die Ladungsdichte an den inneren ionisierten Oberflächen der mesomorphen Phasen durch den Einbau von Dekanol so weit abgenommen hat, daß die Natrium-Ionen nicht mehr fest gebunden sind. Die wässrigen Caprylat-Lösungen stehen im Gleichgewicht mit fünf mesomorphen Phasen oder Phasenabschnitten. Die Lösungs- bzw. mesomorphen Phasenabschnitte sind durch 3-Phasen-dreiecke getrennt, die von der Grenzkonzentration, bzw. der sog. Zwischenkonzentration, der kritischen Konzentration, der zweiten kritischen Konzentration und der Alkohol-Klumpseifen-Ecke ausgehen. Die betreffenden Lösungsabschnitte enthalten verschiedene Assoziationsstufen von Dekanol- und Caprylat-Ionen, und diese Aggregate dürften für die Abscheidung der mesomorphen Phasen aus Wasserlösungen wesentlich sein.

H. LANGE, Düsseldorf: Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration.

Der Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole oder Dispersionen beruht neben einer Änderung des elektrischen Grenzflächenpotentials vor allem auf der Bildung einer Hydratationsschicht an der Oberfläche der Partikeln. Die Wirkung der Hydratationsschicht äußert sich am klarsten in der Fähigkeit der genannten Stoffe, die Koagulation hydrophober Sole oder Dispersionen durch Elektrolyte selbst dann zu verhindern, wenn die Elektrolytkonzentration so hoch gewählt wird, daß die elektrische Abstoßungsenergie zwischen den Partikeln nahezu vollständig ausgeschöpft ist. Ergebnisse entspr. Versuche mit homologen Reihen ionogener und nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe sowie von Polyäthern an einem wässrigen Paraffin-Sol und an einer Ruß-Dispersion lassen sich auf Grund der Vorstellung deuten, daß die Wirksamkeit der Hydrathülle von der Grenzflächenkonzentration der adsorbierten Moleküle sowie der Stärke der Hydratation eines Moleküls abhängt. Mit Hilfe des Verhaltens von Methylcellulose und Na-Carboxymethyl-cellulose konnte besonders deutlich gezeigt werden, daß sich zwar bei kleineren Elektrolytkonzentrationen vorwiegend der Einfluß dieser Stoffe auf die elektrische Abstoßungsenergie zwischen den Solpartikeln äußert, bei hohen Elektrolytkonzentrationen dagegen nur der Einfluß auf die Hydratation.

[VB 272]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 3. Dezember 1959

E. U. FRANCK, Göttingen: Chemisches Verhalten gelöster Stoffe in überkritischem, hochverdichtetem Wasserdampf.

Überkritischer Wasserdampf ist ein Lösungsmittel mit mäßig hoher Dielektrizitätskonstante und vergleichsweise niedriger Viscosität. Z. B. lösen sich die Chloride und Hydroxyde der Alkalimetalle darin und dissoziieren in Ionen, wenn die Gesamtdichte etwa 0,3 g/cm³ übersteigt. Die elektrolytische Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde bis 750 °C und 2500 atm gemessen. Auch HCl und HF dissoziieren in überkritischem Wasserdampf. Die Dissoziationskonstanten des HF sind dort um etwa drei Größenordnungen niedriger als die des HCl.

Aus den Messungen läßt sich eine Gleichung für das Ionenprodukt, K_w , des reinen Wassers bei Temperaturen oberhalb 300 °C ableiten:

$$\log K_w = -4490 \cdot T^{-1} + 10 \cdot \log \rho - 2,6.$$

Darin ist T in °K, die Dichte ρ in g/cm³ einzusetzen. Bei 700 °C und 0,7 g/cm³ erhält man z. B. $K_w = 10^{-9}$. Die Gleichung wird durch neue Messungen von *Hamann* in Stoßwellen gestützt. Während bei allen übrigen bisher in überkritischem Dampf untersuchten Stoffen die Dissoziation bei konstanter Gesamtdichte mit steigender Temperatur fällt, steigt für Wasser das Ionenprodukt sowohl mit der Dichte wie auch mit der Temperatur stark an. Dadurch werden alle Hydrolyse-Reaktionen im Dampf begünstigt. Mit Hilfe elektronischer Rechnungen (Digital-Rechenmaschine G 2 des MP-Instituts für Physik und Astrophysik, München) wurden Diagramme konstruiert, aus denen sich für Lösungen ein-einwürtiger Salze die H^+ -Ionenkonzentration als Funktion von Temperatur, Dichte und den Dissoziationskonstanten von Säure, Base und Salz ablesen läßt. Danach beträgt z. B. bei 650 °C und einer Gesamtdichte von 0,7 g/cm³ in reinem Wasser $c(H^+)$ etwa $3 \cdot 10^{-5}$ m/l und sinkt in einer Lösung mit 0,1 m/l KF auf $1 \cdot 10^{-7}$ m/l.

[VB 280]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

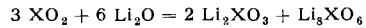
am 17. Dezember 1959

R. SCHOLDER, Karlsruhe: Über Oxosalze mit der Koordinationszahl 6.

„Es spricht alles dafür, daß die Sauerstoffzahl 6 bei den Oxo-Salzen nicht überschritten wird. Sie wird andererseits nach den bisherigen Untersuchungen von insgesamt elf Elementen der Wertigkeitsstufen (IV) bis (VII) erreicht¹⁾. Diese Aussage des Vortr. konnte nun auf 21 Elemente erweitert werden. Die Elemente sind zur Bildung von Alkali- und Erdalkalisalzen mit dem Anion XO_6^n (n = 8 bis 5 entspr. der Wertigkeit von X mit (IV) bis (VII)) befähigt. Stets wurde sichergestellt, daß eine weitere Addition von basischem Oxyd unter Bildung eines Anions XO_7^n nicht möglich ist.

Bei den Metallaten mit 4-wertigem Zentralion wurde die Sauerstoffkoordination 6 – von einer Ausnahme abgesehen²⁾ – nur mit dem kleinen Li^+ -Kation ($Li^+ 0,78 \text{ \AA}$) erreicht. Verbindungen vom Typ Li_8XO_6 konnten zusätzlich rein von Pr^3+ , Tb^3+ und Hf^{4+} dargestellt werden; dabei wird bei Pr und Tb die Wertigkeitsstufe (IV) exakt erreicht. Auch vom $Cer(IV)^3$ existiert dieser Verbindungstypus, wenn auch erstaunlicherweise die Umsetzung von CeO_2 selbst mit überschüssigem Li_2O nur zu etwa 90 % eintritt.

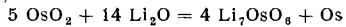
Setzt man ferner Platinmohr bzw. IrO_2 mit Li_2O bei 800 °C bzw. 700 °C im O_2 -Strom um, so erhält man hellgelbes Li_8PtO_6 ⁵⁾ bzw. schwarzes Li_8IrO_6 ⁶⁾. Der Typus des Orthosalzes Li_4XO_4 ist nur mit 4-wertigem Pb, Zr und Hf erhältlich, während die Reaktion von 1 Mol XO_2 mit 2 Mol Li_2O beim 4-wertigen Sn, Pt und Ir unter Basendisproportionierung verläuft:



Offenbar ist das Orthosalz Li_4XO_4 nur bei einem mittleren Ionenradius ($X^{4+} = 0,8-0,9 \text{ \AA}$) beständig.

Die Uranate $LiUO_3$ und $NaUO_3$ ⁷⁾ mit 5-wertigem Uran bilden mit weiterem Basenoxyd Li_3UO_4 , Na_3UO_4 und die zartgrüne Hexaoxo-Grenzverbindung Li_7UO_6 ⁸⁾. Beim Versuch der Darstellung des Orthosalzes Li_5UO_5 mit der berechneten Menge Li_2O erhält man Li_3UO_4 und Li_7UO_6 .

Die Tendenz zur Bildung des Hexaoxo-Anions zeigt eine Umsetzung (Ausschluß von O_2), die erstmalig ein Oxoosmat mit $Os(V)$ ergab¹⁰⁾:



Den beschriebenen Molybdaten und Wolframaten (VI)¹⁾ entsprechen vollkommen Rhenate(VI) und Osmate(VI). Das Hexaoxoosmat wurde vom $Re(VI)$ mit BaO , SrO und CaO erhalten⁹⁾, von $Os(VI)^{10}$ mit Li_2O , BaO und SrO , während dem basenreichsten Natriumosmat (VI) die Formel Na_4OsO_5 zukommt. TeO_2 kann mit der berechneten Menge Li_2CO_3 im O_2 -Strom bei 700–1000 °C zu Li_8TeO_6 und auch zu Li_4TeO_5 umgesetzt werden¹¹⁾. Die thermische Stabilität in strömendem N_2 nimmt in der Reihenfolge Li_8TeO_4 , Li_4TeO_5 und Li_8TeO_6 sehr stark zu. Bei den Oxosalzen mit 7-wertigem Zentralion ($X^{7+} = J, Re, Os$) kamen mit dem Anion XO_6^{5-} nur das gelbgrüne $Ca_5(ReO_6)_2$ und das schwarze $Ba_5(OsO_6)_2$ hinzu. Gleichzeitig ergab sich, daß der zwischen dem Tetraoxo- und Hexaoxoosmat liegende Typus des Pentaoxosalzes bei den 7-wertigen Elementen unter geeigneten Bedingungen auch mit Alkali als Kation erhältlich ist. So wurden die isotypen Verbindungen Na_3ReO_5 und Na_3OsO_5 dargestellt; ebenso sind K_3JO_5 , K_3ReO_5 und K_3OsO_5 eindeutig isotyp¹²⁾. In der Reihe $NaReO_4$, Na_3ReO_5 , Na_3ReO_6 tritt eine Farbvertiefung von farblos über gelb nach orange ein.

[VB 285]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. November 1959

WILHELM TREIBS, Leipzig: Über neue quasiaromatische Systeme.

Folgende quasiaromatische Systeme (nichtbenzoide Aromaten) wurden auf ihr spezifisches Reaktionsvermögen hin untersucht:

1. Die Azulene I (*W. Treibs* und *Mitarb.*); 2. das Dibenzoxalen II (*W. Treibs* und *W. Schroth*); 3. das Dibenzazalen III (*W. Treibs* und *W. Schroth*); 4. das Dibenzapentalen IV (*W. Treibs*).

¹⁾ R. Scholder, *Angew. Chem.* 70, 583 [1958].

²⁾ R. Scholder u. K. G. Matte (hellgelbes Na_8PbO_6).

³⁾ R. Scholder u. H. Dierert, (hellbraunes Li_8PrO_6 ; gelbes Li_8TbO_6).

⁴⁾ R. Scholder u. D. Räde.

⁵⁾ R. Scholder u. R. Soldner.

⁶⁾ R. Scholder u. G. Riess.

⁷⁾ W. Rüdorff u. H. Leutiner, *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 193 [1957].

⁸⁾ R. Scholder u. H. Gläser.

⁹⁾ R. Scholder u. K. Huppert.

¹⁰⁾ R. Scholder u. G. Stephan.

¹¹⁾ R. Scholder u. V. Schneider.

¹²⁾ Rhenate (VII) und Jodate (VII): R. Scholder u. K. Huppert; Osmate (VII): R. Scholder u. G. Schatz.