

Wasserlösungen, das andere mit Dekanol-Lösungen. Außer dekanolhaltiger 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-Phasendreiecke 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 ausgeschaltet 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 Methyl-cellulose und N-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 8. 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 Viskosität. 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-einwertiger 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 $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l und sinkt in einer Lösung mit 0,1 mol/l KF auf $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

[VB 280]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

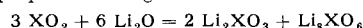
am 17. Dezember 1959

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) erreicht“¹⁾. 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 $XO_{>6}$ nicht möglich ist.

Bei den Metallaten mit 4-wertigem Zentralion wurde die Sauerstoffkoordinationszahl 6 – von einer Ausnahme abgesehen²⁾ – nur mit dem kleinen Li^+ -Kation (Li^+ 0,78 Å) erreicht. Verbindungen vom Typ Li_4XO_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 $Ce(IV)^{3+}$ existiert dieser Verbindungstypus, wenn auch erstaunlicherweise die Umsetzung von CeO_2 selbst mit überschüssigem Li_2O nur zu etwa 90 % eintritt.

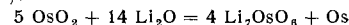
Setzt man ferner Platinmohr bzw. IrO_2 mit Li_2O bei 800 °C bzw. 700 °C im O_2 -Strom um, so erhält man hellgelbes $Li_4PtO_6^{(5)}$ bzw. schwarzes $Li_4IrO_6^{(6)}$. Der Typus des Orthosalzes Li_4XO_4 ist nur mit 4-wertigem Pb , Zr und Hf erhältlich, während die Reaktion von 1 Mol XO_2 mit 2 Mol Li_2O beim 4-wertigen Sn , Pt und Ir unter Basendisproportionierung verläuft:



Offenbar ist das Orthosalz Li_4XO_4 nur bei einem mittleren Ionenradius ($X^{4+} = 0,8-0,9$ Å) 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 Hexaoxosalz 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_6TeO_6 und auch zu Li_4TeO_5 umgesetzt werden¹¹⁾. Die thermische Stabilität in strömendem N_2 nimmt in der Reihenfolge Li_2TeO_4 , Li_4TeO_5 und Li_6TeO_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 Hexaoxosalz liegende Typus des Pentaaxosalzes 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_6 , K_3ReO_5 und K_3OsO_5 eindeutig isotyp¹²⁾. In der Reihe $NaReO_4$, Na_3ReO_5 , Na_5ReO_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 Mitarbb.); 2. das Dibenzoxalen II (*W. Treibs* und *W. Schroth*); 3. das Dibenzazalen III (*W. Treibs* und *W. Schroth*); 4. das Dibenzazapentalen IV (*W. Treibs*).

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

²⁾ R. Scholder u. K. G. Malle (hellgelbes Na_2PbO_6).

³⁾ R. Scholder u. H. Dienert, (hellbraunes Li_3PrO_6 ; gelbes Li_3TbO_6).

⁴⁾ R. Scholder u. D. Råde.

⁵⁾ R. Scholder u. R. Soldner.

⁶⁾ R. Scholder u. G. Riess.

⁷⁾ W. Rüdorff u. H. Leutner, *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.