

## 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 Eintausch von Na-Ionen<sup>1</sup>). Der gleiche Eintausch gestattet es, hochquellfähige Bentonite für die Bohrspülung oder für den Gießereisand herzustellen. Es wurden die Gleichgewichte der Verflüssigungsreaktionen Ca-Kaolinit +  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ba-Kaolinit +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und La-Kaolinit +  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in wässriger Suspension gemessen durch Zugabe des Na-Salzes zum Kaolinit wie auch durch Schütteln von Na-Kaolinit mit den schwerlöslichen Salzen  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . 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. $\text{H}_2\text{O}$
Ca	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$ $\text{CaCO}_3$
Ba	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $\text{BaSO}_4$
La	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$ $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$

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 im destilliertem Wasser.

Daraus folgt: Die Bindung der Ca-, Ba-, La-Ionen an den Kaolinit ist stärker als an die Anionen der schwerlöslichen Salze. Mit  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kann man zwar einen Ca-Kaolinit verflüssigen; beim salzfreien Auswaschen des verflüssigten Kaoliniten 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]

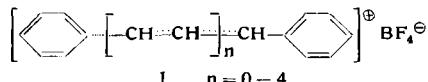
<sup>1)</sup> W. Czerny, K. Fröhlauf u. U. Hofmann, Ber. dtsch. Keram. Ges. 37, 255 [1960].

## Synthese von Polymethin-carbonium-Salzen

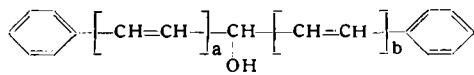
Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dr. H. PELSTER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Wir berichteten über die Darstellung von 1- bzw. 3-Alkyldien-azulenium-Salzen<sup>1</sup>) durch Umsatz von 1- bzw. 3- $\alpha$ -Hydroxy-alkyldien-azulenem mit einer 54-proz. Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Äther (aus  $\text{BF}_3$ -Ätherat und wasserfreier Flüssigsäure). Auf dem gleichen Wege erhielten wir kristallin die bisher unbekannten, intensiv farbigen



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



Die thermische Stabilität der sauerstoff-empfindlichen Polyanalkohole 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 inerter Atmosphäre stabil, bei Zimmertemperatur dagegen nur kurze Zeit beständig. Das Salz I mit  $n = 4$  ist auch bei 20 °C länger haltbar. Mit nucleophilen Agentien reagieren die Salze überaus leicht. Das Absorptionsmaximum des auch von V. Gold<sup>3</sup>), allerdings nur in Lösung, erhaltenen Diphenylecarbonium-Ions I ( $n = 0$ ) im sichtbaren Gebiet liegt bei 420 m $\mu$ . Kettenverlängerung um jeweils eine C=C-Doppelbindung bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im sichtbaren Gebiet um durchschnittlich 67 m $\mu$  (empirische Regel:  $\lambda_{\text{max}} = 420 + 67 \cdot n$ ;  $n$  = Anzahl der C=C-Doppelbindungen). I ( $n = 0$  bis 4) zeigen Thermochromie und Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen.

n	Farbe d. Kristalle	Farbe in Lösung Zimmertemp.	bei –80 °C	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ in Methylenchlorid; 20 °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]

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

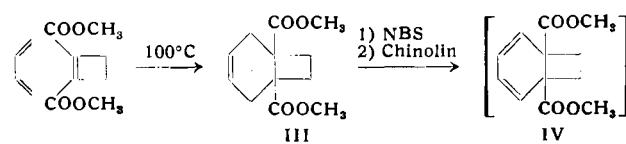
## Über das valenzisomere System Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) — Cyclooctatrien-(1.3.5)

Von Doz. Dr. E. MANUEL 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 Mitarbeitern<sup>1</sup>) 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 verschieben<sup>2</sup>).

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  $\alpha,\alpha'$ -Diketo-adipinsäure-dimethylester bewiesen. Auch das UV-Spektrum des Esters ( $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 6200$  und  $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 20900$ ) spricht für die Trienstruktur.



Der aus V durch saure Verseifung erhaltenen Säure (Fp 260 °C, Zers.) schreiben wir auf Grund ihres UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 6200$  und  $\lambda_{\text{max}} = 224 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 19500$ ) ebenfalls Achtringstruktur (VI) zu. Doch verhält 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

