**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft =

Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della

Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 130 (1950)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

## Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

## **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

## Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 14.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## 4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Sonntag, den 27. August 1950

Präsident: Prof. Dr. L. CHARDONNENS (Fribourg)

Sekretär: Dr. E. Kurth (Fribourg)

1. WILHELM BUSER (Bern). – Ein Schnellverfahren zur Trennung von Alkalionen.

Die Trennung von Alkaliionen kann mit Hilfe von Ionenaustauschern durch stufenweises Auswaschen mit Säuren durchgeführt werden (E. W. Cohn und H. N. Kohn, J. Am. Chem. Soc. 70, 1986, 1948; G. Kayas, Compt. rend. 228, 1002, 1949). Dieses sehr zeitraubende Verfahren kann stark abgekürzt werden durch Komplexbindung einzelner Bestandteile des zu trennenden Gemisches. Nach G. Schwarzenbach (Helv. 19, 364, 1948) bildet die Uramildiessigsäure mit Lithium und Natrium stabile Komplexe. Kalium wird dagegen nicht komplex gebunden.

Zur Trennung von Li, Na und K wird der Ionenaustauscher mit Dimethylamin auf ein pH von 8 gebracht. Darauf wird das Gemisch der Alkalisalze auf der Austauschersäule adsorbiert. Beim Auswaschen mit einer ca. 0,05-m-Lösung des Dimethylammoniumsalzes der Uramildiessigsäure vom pH 8 kann das Li allein von der Säule heruntergeholt werden, da es in diesem pH-Bereich schon stark komplex gebunden vorliegt. Bei weiterem Auswaschen mit stärker alkalischer Lösung vom pH > 10 wird auch das Na komplex gebunden und läßt sich eluieren. während das K auf der Säule bleibt. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt bei einem Säulendurchmesser von 10-12 mm zirka 3 ccm in der Minute. Eine Trennung zweier Ionen läßt sich bei Mengen in der Größenordnung von 0,1 maeq in 10 bis 20 Minuten ausführen. Damit die Trennung sauber ausfällt, müssen die groben und die feinen Anteile des Ionenaustauschers ausgesiebt werden. Sehr gut geeignet ist ein Austauscher mit schwach sauren Gruppen, wie z. B. Amberlit IRC 50. Der auf der Säule zurückbleibende Anteil läßt sich in diesem Fall mit sehr wenig Säure eluieren. Zur Isolierung der ausgewaschenen, komplex gebundenen Ionen wird durch einen Anionenaustauscher filtriert. Das beigemischte Dimethylammoniumsalz läßt sich nach dem Eindampfen

leicht verflüchtigen. Die Uramildiessigsäure wird ohne Verluste zurückgewonnen.

Die Anwendung dieses Verfahrens wird sich besonders dort lohnen, wo wiederholt solche Trennungen auszuführen sind und wo ein rasches Vorgehen erwünscht ist, wie z. B. bei der Abtrennung von <sup>24</sup>Na\* oder <sup>42</sup>K\*. In gleicher Weise lassen sich auch Rb und Cs vom Na und Li trennen.

2. Walter Feitknecht und Hans W. Buser (Bern). – Über den Bau der plättchenförmigen Calciumaluminathydrate.

Die plättchenförmigen hexagonalen oder pseudohexagonalen Calciumaluminathydrate und die morphologisch gleich ausgebildeten Calciumaluminiumhydroxysalze gehören zu einer Gruppe strukturverwandter Verbindungen. Tilley und Megaw haben von einem natürlich vorkommenden Calciumaluminathydrat, dem Hydrocalumit, eine Strukturbestimmung durchgeführt. Auf Grund chemischer, morphologischer und röntgenographischer Untersuchungen einer großen Zahl von Hydroxysalzen und Präparaten von Calciumaluminathydraten und unter Berücksichtigung des Strukturvorschlags von Tilley und Megaw ergibt sich das folgende Bauprinzip für diese Kristallverbindungen: Schichten von Calciumhydroxyd, in denen jedes dritte Calciumion fehlt, sind unterteilt von Zwischenschichten, die die Aluminiumionen, die weitern Hydroxyloder andere Anionen und die Wassermolekeln enthalten. Die Konstitutionsformel kann geschrieben werden  $\mathrm{Ca_2}(\mathrm{OH})_6\mathrm{AlX}(\mathrm{H_2O})_m$ ; X kann irgendein ein-, ½ eines zwei- oder ½ eines dreiwertigen Anions sein.

Bei den sogenannten Tetracalciumaluminathydraten (in der früher üblichen Schreibweise 4CaO,  $Al_2O_3$ ,  $nH_2O$ ) ist X das Hydroxylion, m kann verschiedene Werte annehmen, mit abnehmendem Wassergehalt nimmt der Schichtenabstand diskontinuierlich ab. Diese Verbindungen sind als Dicalciumaluminiumhydroxyde zu bezeichnen und wie folgt zu formulieren:  $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Das sogenannte Dicalciumaluminathydrat (2CaO,  $Al_2O_3$ ,  $nH_2O$ ) erweist sich als ein Hydroxydoppelsalz, bei dem  $X = Al(OH)_4$  ist; der Schichtenabstand entspricht ungefähr demjenigen der Hydroxydoppelsalze mit Anionen  $XO_4$ . Die Verbindung ist demnach als Dicalciumaluminiumhydroxyaluminat zu bezeichnen und wie folgt zu formulieren:  $Ca_2(OH)_6AlAl(OH)_4(H_2O)_m$ .

Dieser Strukturvorschlag findet eine Stütze in der umkehrbaren und streng topochemisch verlaufenden Umwandlung des Aluminates in das Hydroxyd nach folgender Gleichung:

 $\operatorname{Ca_2(OH)_6Al}\left[\operatorname{Al(OH)_4}\right](\operatorname{H_2O})_m + \operatorname{OH}' \\ \Leftrightarrow \operatorname{Ca_2(OH)_6AlOH}(\operatorname{H_2O})_m + \left[\operatorname{Al(OH)_4}\right]'.$ 

Zu der hier diskutierten Verbindungsklasse gehören auch die sogenannten Calciumferrithydrate und die Calciumeisenhydroxysalze. 3. Karl Wieland und M. Heise (Zürich). – AlCl-Radikale im homogenen und heterogenen Gleichgewicht.

Nach einer früheren qualitativen Untersuchung über das Auftreten von AlBr-Radikalen¹ haben wir nun das Auftreten von AlCl-Radikalen zufolge der beiden Gleichgewichte:

I. (homogen) 
$$(AlCl_3)_g \rightleftharpoons (AlCl)_g + (Cl_2)_g$$
  
II. (heterogen)  $(AlCl_3)_g + [Al] \text{ cond } \rightleftharpoons 3 \text{ (AlCl)}_g$ 

quantitativ untersucht<sup>2</sup>. Der Nachweis der AlCl-Radikale erfolgte auf Grund der Absorptionsbanden (0,0-Bande bei 2624 Å), deren Intensitätszunahme einerseits mit steigender Temperatur und andererseits mit steigendem Druck des AlCl<sub>3</sub> photometrisch gemessen wurde.

Die beiden Gleichgewichte lassen sich thermodynamisch-statistisch hinreichend genau berechnen<sup>3</sup>. Man erhält so:

$$\begin{array}{lll} \text{I. (homogen):} & \text{bei} & 700^{\rm o} \; \text{K} \colon \; \text{K}_{\rm p} = 3 \cdot 10^{-33}, \; p_{\text{AlCl}} = 4 \cdot 10^{-14} \; \text{mm} \\ & \text{bei} \; 1500^{\rm o} \; \text{K} \colon \; \text{K}_{\rm p} = 2 \cdot 10^{-12}; \; p_{\text{AlCl}} = 1 \cdot 10^{-3} \; \; \text{mm} \\ \text{II. (heterogen):} & \text{bei} \; \; 700^{\rm o} \; \text{K} \colon \; \text{K}_{\rm p} = 4 \cdot 10^{-17}; \; p_{\text{AlCl}} = 3 \cdot 10^{-3} \; \; \text{mm} \\ & \text{bei} \; 1500^{\rm o} \; \text{K} \colon \; \text{K}_{\rm p} = 4 \cdot 10^{-1}; \; \; p_{\text{AlCl}} = 560 \; \text{mm} \\ & \text{(alles bezogen auf} \; p_{\text{AlCl}_3} = 760 \; \text{mm}) \end{array}$$

Bei gleicher Temperatur ist also der Partialdruck des AlCl in der heterogenen Reaktion 10<sup>6</sup>–10<sup>11</sup> mal größer (je nach Temperatur) als in der homogenen Reaktion.

Unter Benutzung der so berechneten Partialdrucke bzw. Konzentrationen (c) des AlCl läßt sich aus unseren gemessenen Extinktionswerten (E) gemäß  $\varepsilon = \log \frac{I_o}{I}/c \cdot d = E/c \cdot d$  der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  berechnen. Wir erhalten für die 2,2-Bande:

```
für die homogene Reaktion: \varepsilon_{\rm I} = 9.8 \cdot 10^6 für die heterogene Reaktion: \varepsilon_{\rm II} = 1.1 \cdot 10^6
```

Die Diskrepanz des Extinktionskoeffizienten um den Faktor 10 kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß die berechneten AlCl-Drucke nicht richtig sind, daß also das berechnete Verhältnis der AlCl-Drucke um den Faktor 10 zu groß sein müßte, oder aber – was wir für wahrscheinlicher halten – daß wir in der heterogenen Reaktion, zufolge einer Sekundärreaktion an der Quarzwand, zu kleine Extinktionswerte gemessen haben. Eine sehr ähnliche Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment finden übrigens auch Foster und Mitarbeiter<sup>2</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. Wieland und M. Heise, Chimia 3, 151 (1949).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> L. M. Foster, A. S. Russell und C. N. Cochran, J. Am. Chem. Soc. 72, 2580 (1950).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Siehe P. Cross, C. S. Campbell, P. J. C. Kent und D. L. Levi, Discuss. Farad. Soc. 4, 206 (1948) deren Daten wir im wesentlichen benützt haben.

4. CHARLES HAENNY – JEAN-PIERRE GEHRET – CHARLES TSCHAPPAT (Lausanne). – Potentiels critiques de dépôt du zinc aux grandes dilutions.

Ce travail fait suite à celui entrepris par Ch. Hænny et P. Mivelaz (Helv. 31, 633, 1948). Les solutions étudiées sont à pH 5,0. Jusqu'à des normalités en ions zinc de  $10^{-4}$ , le potentiel critique de dépôt ne présente pas d'anomalies apparentes avec diverses électrodes. Pour des dilutions plus grandes, en solutions  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$  et  $10^{-10}$  normales, le potentiel critique de dépôt du zinc correspond à celui prévu par l'équation de Nernst pour des électrodes de plomb (forte surtension pour l'hydrogène). Pour des électrodes de cuivre, il est constant à  $\pm$  0,02 V près et dans le cas des électrodes de platine la variation du potentiel critique de dépôt est de sens inverse à celui prévu théoriquement. Des phénomènes associés sont décrits, les interprétations possibles suggérées. Les mesures ont été faites en utilisant le radio-zinc de 250 jours (Cyclotron, Zurich) comme indicateur, en traçant les courbes de seconde espèce (v. Hevesy et Paneth).

- **5.** H. M. Wuest (New York) und N. Ercoli (Milano). Activity and biological behaviour of synthetic Vitamin A. Kein Manuskript eingegangen.
- **6.** Kurt Leu (London). Zum Mechanismus der Oxydation von Kupfer. (Eine Untersuchung an Einkristallen). Kein Manuskript eingegangen.

Es haben noch gesprochen: Werner Deuschel, Fribourg; Oscar Klement, Fribourg; Pl. A. Plattner, Zürich.