

Schlußbemerkung

Es lag nicht in der Absicht des Autors, jede noch so verdeckte Literaturstelle aufzuspüren und eine absolut vollständige Übersicht zu geben; doch wurde wohl nichts Wesentliches übersehen. Die Fülle des Materials bezeugt eindringlich, wie nutzbringend AeDTE als Maskierungsmittel verwendet werden kann und wie vielseitig die damit erzielbaren Effekte sind. Dabei sind die Möglichkeiten keineswegs auch nur annähernd erschöpft, und noch weitere Er-

folge auf diesem Gebiete werden zu verzeichnen sein. Es ist bemerkenswert, daß gerade bei der Kombination von AeDTE mit den unselektivsten Reagentien, wie Oxin, Dithizon, Brenzcatechinviolet oder Diäthyl-dithiocarbamat so beträchtliche Selektivitätssteigerungen, ja sogar Spezifität erreicht werden konnten. Dies macht es wohl wert, bereits bekannte, aber auch neue Reagentien systematisch daraufhin zu untersuchen.

Eingegangen am 20. März 1957 [A 804]

Zuschriften

Verflüssigung von Schlammten silicatischer Tonminerale und anderer mineralischer Schlämme

Von Dr. K. DIETZ, Dipl.-Chem. R. GAUGLITZ
und Prof. Dr. H. E. SCHWIEDE

Aus dem Institut für Gesteinskunde der T.H. Aachen
und der Baustoff-Forschungsstelle der Farbwerke Hoechst AG.

Zur Klärung der Vorgänge bei der Verflüssigung von wässrigen Schlickern und Schlämmen, d. h. der Herabsetzung des Wasser gehalts eines Schlammes bei gleichbleibender Viscosität, wurden neuere Verflüssigungsmittel auf ihre Wirksamkeit untersucht.

Die Änderungen der Konsistenz von Schlickern durch Verflüssigerzusätze bestimmten wir mit dem registrierenden Strukturviscosimeter nach E. Helmes, das direkt die Fließkurve im Geschwindigkeitsgefälle/Schubspannungsdiagramm der zu messenden Substanz schreibt. Die Fließkurven von Tonschlämmen haben meist eine Fließgrenze. Der Auswertung legten wir die maximale Fließgrenze als Wert für die Verflüssigung bzw. Verdickung zugrunde. Die Verflüssiger wurden in 1 n wässrigen Lösungen und in milli-Äquivalenten/100 g Feststoff zugesetzt und in einer Korrektur das in der Lösung enthaltene Wasser berücksichtigt; Meßgenauigkeit $\pm 5\%$.

Die Schlicker bzw. Schlämme wurden aus möglichst reinen und gut kristallisierten Mineralien hergestellt:

Kaolinit (Niedertiefenbach)	Kornfraktion	$d < 2 \mu$
Ca-Montmorillonit (Moosburg)	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Na-aktiv. Montmorillonit (Moosburg)	"	$d < 2 \mu$
Illit (Fithian, Illinois)	"	$d < 1 \mu$
Muskovit	"	$d < 2 \mu$
Hydrargillit $Al(OH)_3$	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Brucit $Mg(OH)_2$	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Kieselsäure (Aerosil®)	"	$d < 20 \mu$
Kalkstein, Jura e (Herrlingen)	"	$d < 2 \mu, 2-7 \mu, 7-15 \mu$
Kreide (Holstein)	"	$d < 2 \mu$

Die Versuche zeigten, daß anorganische und organische Polysäuren bzw. deren Alkalosalze, z. B. Na-tripolyphosphat, Carboxymethylcellulosen und Polyvinylsulfonat, gebräuchliche Stoffe wie $NaOH$, Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 in ihrer Wirkung übertreffen. Günstig sind Verflüssigungsmittel, die mehr als 3 Säuregruppen tragen. Polymerisate monomerer Säuren wirken bis zu einem DP von ca. 170 zunehmend verflüssigend, bis die Verflüssigung bei hochpolymeren Säuren bzw. deren Salzen in verdickende Wirkung übergeht.

* OH-Ionen spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle.

Wie die Verflüssiger auf Tonteilchen wirken, kann am besten am Hydrargillit geklärt werden. Er ist besonders leicht durch Na-citrat zu verflüssigen. Bekannt ist, daß man Al^{3+} -Ionen mit Citronensäure als Komplexsalz in Lösung halten kann. Bei $Na_5P_3O_{10}$, Na-citrat und Na-polyvinylsulfonat haben wir durch chemische Analyse festgestellt, daß das Anion des Verflüssigers am Ton adsorbiert und chemisch gebunden wird; an einigen Mineralen wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. An den Teilchenoberflächen bildet sich eine Verbindung aus dem Anion des verflüssigenden Zusatzes und dem Al^{3+} -Ion im Gitter. Ca^{2+} kann auch komplexartig gebunden werden, deshalb läßt sich Kalksteinschlamm verflüssigen. Vermutlich werden die Haft- bzw. Reibungskräfte direkt durch den Lösungsvorgang verringert. Die Säuregruppen erhöhen die negative Ladung der Teilchen. Damit verstärkt sich die Abstoßung, die Haftkräfte nehmen ab und die Micellbildung geht zurück. Das so frei werdende Wasser verringert die Viscosität.

Die Verflüssigung ist abhängig von der Korngröße der Feststoffteilchen, sie nimmt zu mit Zunahme der Korngröße bzw. Abnahme der spez. Oberfläche.

Die Kapillaraktivität organischer Verbindungen ist kein Anlaß für evtl. Verflüssigungseigenschaften. Sie haben jedoch viscositäts herabsetzende Wirkung, wenn ihre chemische Konstitution der Polysäuren ähnlich ist.

Eingegangen am 13. Juni 1957 [Z 517]

Zur Konstitution des beim alkalischen Aufschluß von SiO_2 -haltigen Bauxiten nach dem Bayer-Verfahren auftretenden Natrium-aluminium-silicates

Von Prof. Dr.-Ing. H. GINSBERG
und K. WEFERS*)

Versuchslaboratorium der Vereinigten Aluminiumwerke A.G.,
Bonn

Bei der technischen Darstellung von Aluminiumoxyd aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren treten abhängig vom SiO_2 -Gehalt der Bauxite Verluste an Al_2O_3 und Na_2O auf. Sie sind auf die Bildung einer in der Aufschlußlauge schwer löslichen Natrium-aluminumsilicat-Verbindung zurückzuführen. Dieser technisch als „Natrolith“ bezeichneten Verbindung wurde die Formel¹⁾ $2 Na_2O \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 3 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ zugeschrieben, die nicht der Zusammensetzung des natürlichen Minerals Natrolith, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, (rhomatisch) entspricht. Es ist bekannt, daß als Kieselsäure-Träger in Bauxiten fast ausschließlich Kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, mkl.) auftritt. Es galt zu klären, welche Zusammensetzung und Struktur die Natriumaluminium-silicat-Verbindung besitzt und wie sie sich bildet. Verschiedene Wege zur Darstellung der Verbindung wurden beschritten:

1. Ein Bauxit mit 14,15 % SiO_2 , vorwiegend aus Böhmit ($\gamma-AlOOH$), Kaolinit und Hämatit ($\alpha-Fe_2O_3$) zusammengesetzt, wurde in einem Filterkorb in einen Rollautoklaven eingesetzt und mit Natronlauge (360 g Na_2O/l) 8 h bei 220 °C aufgeschlossen. Nach dem Aufschluß wurde der Autoklav 110 h auf 135 °C belassen.

2. Ein Bauxit gleicher Herkunft und Mineralzusammensetzung aber mit 21,2 % SiO_2 wurde in feinkörnigem Zustand entsprechend aufgeschlossen, hier aber ohne Filterkorb.

3. Ein Kaolinit mit 37,4 % Al_2O_3 und 47,1 % SiO_2 wurde im Autoklaven mit einer Aluminatlauge (317 g Na_2O und 128 g Al_2O_3/l) 4 h bei 220 °C behandelt.

4. 180 g SiO_2 , 54 g Reinstaluminum und 270 g $NaOH$ wurden mit 1,7 l H_2O in einen Autoklaven eingebracht und 1 h bei 150 °C behandelt.

Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Produkte wich stets nur wenig vom Verhältnis $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2$ wie 1,35:1:2 ab.

Bei 1. waren an der Außenseite des Filterkorbes kleine Kristallaggregate aufgewachsen. Die optische Untersuchung der sehr feinkörnigen Aufschlußprodukte mit Hilfe des Phasenkontrastverfahrens ergab Lichtbrechungswerte zwischen $1,487 \pm 0,002$ bis $1,500 \pm 0,002$ für Natriumlicht. Die im Durchschnitt nur $1-3 \mu$ großen Kristalle zeigten keine Doppelbrechung.

Die Röntgendiagramme der Natrium-aluminumsilicat-Verbindungen zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Diagrammen der Sodaithgruppe, und zwar traten in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen die Interferenzen des Sodaith (3 $Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 8 SiO_2 \cdot 2 NaCl$, kub.) bzw. des Nosean (3 $Na_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 Na_2SO_4$, kub.) auf. Die Röntgenuntersuchung steht im Einklang mit den Ergebnissen der optischen Untersuchung.

Differential-thermoanalytisch zeigten die Proben zwischen 650 und 1050 °C eine endotherme (660–730 °C), eine exotherme (760–820 °C) und eine zweite endotherme (890–960 °C) Reaktion. Die Temperaturen der endothermen bzw. exothermen Peaks differierten um 50–70 °C. Der Kurvenverlauf wurde mit einer Hochtemperatureinrichtung zum Röntgen-Zählrohrgoniometer verfolgt. Ab 650 °C setzte eine Umwandlung des Sodaith-Gitters ein, die bei etwa 900 °C mit dem Auftreten der Interferenzen des Nephelin ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$, hex.) abgeschlossen war. Optische

und röntgenographische Untersuchungen von in Stufen von 100 °C geglühten Proben bestätigten dies. Entsprechende Untersuchungen an einem ebenso behandelten, natürlichen Sodalith ergaben gute Übereinstimmung, die Umwandlung zum Nephelin setzte jedoch erst oberhalb 1100 °C ein.

Hier nach entsteht beim Aufschluß von SiO_2 -haltigen Bauxiten nach dem Bayer-Verfahren kein Natrolith, sondern eine Verbindung, die chemisch und in ihrem Gitter den Mineralen der Sodalith-Gruppe sehr ähnlich ist. Wie aus den Versuchen 1 und 4 hervorgeht, bildet sie sich wahrscheinlich erst über eine Lösungsphase. Wir nehmen an, daß an Stelle der bei den Mineralen der Sodalith-Gruppe in Gitterzwischenräumen eingelagerten Cl- bzw. SO_4^{2-} -Ionen²⁾ bei der beim Bayer-Aufschluß von Bauxit entstehenden Verbindung OH-Ionen in die Gitterzwischenräume eintreten. Wir stützen unsere Annahme auf die Beobachtung, daß bei der Erhitzung von natürlichem Sodalith, der 7,1% Cl aufwies, die Probe ab 400 °C praktisch frei von Chlor war, während das Gitter sich in keiner Weise verändert hatte. Ein Ersatz der Cl- bzw. SO_4^{2-} -Ionen durch OH-Ionen ohne Veränderung des Aluminium-silicat-Gerüsts des Gitters wäre mithin ohne Schwierigkeiten verständlich.

Eingegangen am 28. September 1957 [Z 519]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Fulda — Giersberg: Tonerde und Aluminium, Bd. 1, Berlin 1951. — ²⁾ Barth, Z. Kristallographie 83 [1932].

Über cyclische Disulfide¹⁾

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL
und Dipl.-Chem. H. GRÄFJE²⁾

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Bei der Verwendung cyclischer Thiosulfinsäureester zu Umsetzungen in der Keratinchemie fanden wir, daß das 1,2-Dithia-cyclohexan (1,2-Dithian) weit weniger reaktionsfähig als der entspr. Fünfring ist und das reaktionsträgste „diprimäre“ Disulfid dieser Art darstellt. Dies war der Literatur nach nicht zu vermuten³⁾. Wir haben daher zum Vergleich einige weitere

1,2-Dithia-cycloalkane $(\text{CH}_2)_n$ dargestellt und genauer definiert:

1,2-Dithia-cyclo-	Fp °C ⁴⁾	Kp bzw. Sblmp. °C ⁴⁾	n ²⁵ D
-hexan (6) ⁵⁾	30,8–31,5	30–40/25 mm	1,5981 ⁶⁾
-heptan(7)	—	82/14 mm	1,5720
-octan(8)	—	65,5/2 mm	1,5698
-nonan(9)	—	86–89/2 mm	1,5642
-dekan(10)	15–18	107–110/2 mm	1,5461
-dodekan(12) ...	40–42	55–60/0,1 mm	1,5405
-pentadekan(15)	57–60	—	—

Der ausgezeichnet kristallisierende, charakteristisch etwas terpenartig riechende Sechsring⁷⁾ bildete sich bei der Oxydation des entspr. Dimercaptans⁸⁾ in nahezu quantitativer, der Siebenring in nur etwa 30 proz. Ausbeute. Die anderen Verbindungen waren nur durch Anwendung des „Verdünnungsprinzips“ zu erhalten (Zusfluß der Lösung des Dimercaptans zu einer ätherischen FeCl_3 -Lösung). Die Ausbeuten schwankten, da bei der Aufarbeitung der Ansätze teilweise bereits Polymerisation eintrat.

Bemerkenswert ist die gelbe Farbe von 9-, 10- und 12-Ring. Sie ist allerdings beim Neunring sehr schwach und auch bei den anderen Verbindungen wird die auffällige, tiefe Farbigkeit der fünfgliedrigen cyclischen Disulfide nicht erreicht.

Auch diese Untersuchungen erfreuten sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den „Fonds der Chemischen Industrie“.

Eingegangen am 21. August 1957 [Z 521]

¹⁾ I. Mitteilung. — ²⁾ Vgl. Diss. H. Gräfje, T. H. Hannover 1957. — ³⁾ Vgl. J. G. Affleck u. G. Dougherty, J. org. Chemistry 15, 865 [1950]; vgl. auch A. Lüttringhaus u. K. Hägele, diese Ztschr. 67, 304 [1955]. — ⁴⁾ Die Fp wurden mit dem Heiztischmikroskop nach Kofler bestimmt, die Kp sind unkorrigiert. — ⁵⁾ In Klammern Zahl der Ringglieder. — ⁶⁾ n²⁵_D = 1,5750. — ⁷⁾ Vgl. auch J. A. Bartrop, P. M. Hayes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 76, 4348 [1954]. — ⁸⁾ Wir verwendeten hierzu das tert. Butylhydroperoxyd.

Heptakis-cyclo-e-aminocaproyl.

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN
und cand. chem. J. KUNDE*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der T. H. Aachen

In Fortführung früherer Arbeiten¹⁾ zur Synthese der Verbindungen $[\text{Cap}_n]_7$ ($\text{Cap} = -\text{HN}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$) nach der Azidmethode, die bis zum Hexameren mit Ausnahme des Trimeren analysesrein bereits vorlagen, konnten nun das Trimere und Heptamere synthetisiert werden.

a) $[\text{Cap}_3]$: Das nach E. Rexroth²⁾ dargestellte $Z-[\text{Cap}]_3\text{NH}_2$ ($Z = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCO}-$) wurde decarbobenzoyliert und in das Azid übergeführt. Die innermolekulare Aminolyse des Amino-oligamid-azids gelang nach Sheehan und Richardson³⁾ in Wasser. Das cyclische Trimere ist in vielen Lösungsmitteln so gut löslich, daß es sich nur unzureichend umkristallisieren läßt. Die Reinigung wurde mit Hilfe von Ionenaustauschern (Dowex 50 und Amberlite IRC 410) erreicht. Das Präparat lieferte richtige C–H–N-Analysen; Fp 247 °C; Ausbeute 55 % der Theorie bezogen auf das Z-Hydrazid, wenn man die Ausbeute der Azidierung zu 70 % ansetzt.

b) $[\text{Cap}_7]$: Aus $Z-[\text{Cap}]_3\text{OH}$ ⁴⁾ und $\text{HCl}\cdot\text{HN}[\text{Cap}_4]\text{OMet}$ (Fp 171 °C) wurde $Z-[\text{Cap}]_7\text{OMet}$ (Fp 182 °C) dargestellt. Aus diesem Ester wurde durch Hydrazinolyse $Z-[\text{Cap}]_7\text{NH}_2$ gewonnen (Fp 192 °C). Das nach Abspaltung der Carbobenzoxy-Gruppe erhaltenen Aminohydrazid-hydrobromid wurde azidiert. Das Amino-oligamid-azidhydrobromid war in Wasser unlöslich. Daher wurde die Lösung der Verbindung in Ameisensäure in den Verdünnungsansatz gegeben und nachträglich der p_H-Wert auf 8 eingestellt. Die Verbindung lieferne stimmende C–H–N-Werte; Fp 236 °C; Ausbeute 36 % der Theorie.

Die Kratky-Kleinwinkelauflaufnahme zeigte deutliche Reflexe, die sich als 1. und 2. Ordnung einer Identitätsperiode von 60,3 Å indizieren lassen. Diese entspricht der doppelten Länge der zur Doppelkette gestreckten Moleköl. Es scheint das cyclische Heptamere in Kristallbau und Schmelzpunkt dem linearen gestreckten Oligomeren $\text{H}[\text{Cap}]_7\text{OH}$ mit $n > 5$ ähnlicher zu sein als den Ringmolekülen $[\text{Cap}_n]$, $n < 6$. Ähnliches war in der Reihe der cyclischen Oligamide aus Nylon⁵⁾ beobachtet worden. Das Cycloamid vom Fp 266–268 °C ergab ein ähnliches Debye-Scherrer-Röntgenogramm wie Nylonpulver und einen Langperiodenreflex bei 38–39 Å.

Eingegangen am 15. Oktober 1957 [Z 518]

*) Aus der Diplomarbeit J. Kunde, Heidelberg 1957. — 10. Mitt. über Oligomere vom Polyamid- und Polyesterotyp. — 9. Mitt. vgl. H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, [1957]. — ¹⁾ H. Determann, Diplomarbeit Heidelberg 1957; H. Zahn diese Ztschr. 69, 239 [1957]; H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, 2176 [1957]. — ²⁾ E. Rexroth, Dissertation Heidelberg 1955. — ³⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954]. — ⁴⁾ D. Hildebrand, Dissertation Heidelberg [1957]. — ⁵⁾ H. Zahn, P. Miró u. F. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1411 [1957].