

raum über der Schicht wirksam werden, wie dies in Abb. 13 schematisch dargestellt ist. Im Zonengebiet der durch Beleuchtung entladenen Flächen treten die Feldlinien senkrecht aus und münden in das Zonengebiet der durch konstante Ladungsdichte ausgezeichneten Flächenbereiche.

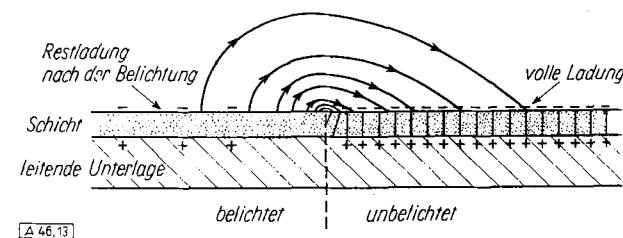


Abb. 13. Feldlinienverlauf im Zonengebiet der Grenze zwischen belichteten und unbelichteten Flächenteilen

Aus dem Innern größerer Flächen sollten keine nach außen reichenden Feldlinien mehr feststellbar sein, was die Befotonierungsversuche im allgemeinen bestätigen. Auf Grund dieser Feldverteilung setzt sich der Toner bevorzugt in dem Zonengebiet der Feldwirkung ab, während sich die negativ geladene Fläche außerhalb des Zonengebietes nicht oder nur unvollkommen mit Toner bedecken lässt, sofern man nicht Kunstgriffe anwendet. Aus diesem Grunde lassen sich Schriftvorlagen und gerasterte Bilder gegenwärtig am besten wiedergeben. Durch Anordnen einer Hilfselektrode dicht über der Oberfläche der mit einem elektrostatisch latenten Bild versehenen Schicht und durch Anblasen einer feinen Tonerstaubwolke kann man aber bereits einwandfreie Halbtontbilder erzeugen²³⁾, die in ihrer Qualität den auf Silberbromid-Platten erzeugten vergleichbar sind. Durch die geerdete oder mit einer Vorspannung versehene Hilfselektrode wird das ursprünglich nur in der Schicht vorhandene Feld entsprechend den beiden Kapazitäten der Schicht und des zwischen Schicht und Hilfselektrode befindlichen Zwischenraumes aufgeteilt. Die durch die Hilfselektrode in diesem Zwischenraum bewirkte Teilfeldstärke ist der Ladungsdichte des latenten Bildes proportional und um so größer, je näher die Hilfselektrode an der Schicht ist (Abstand < 1 mm). In dieser Anordnung bläst man den Toner ohne Träger als Aerosol aus einer Düse in den Zwischenraum ein, wobei die Düse eine geeignete Vorspannung erhält. Durch geeignete Wahl der Vorspannung der Hilfselektrode kann man sowohl negative als auch positive Kopien von einer Negativfilmvorlage erhalten und auch den Kontrast regeln²³⁾.

²³⁾ J. T. Bickmore, R. E. Hayford u. H. E. Clark, Photogr. Sci. and Engng. 3, 210 [1959].

Die Anwendung der Elektrophotographie führt zu einem Reproduktionsverfahren, das für manche Anwendungsbereiche den bisher verwandten Verfahren überlegen ist. Die besonders erwähnenswerten Eigenschaften der Elektrophotographie sind:

1. Die hohe Lichtempfindlichkeit der Schichten.
2. Die Unempfindlichkeit der ungeladenen Schicht gegen Licht, Wärme, Röntgen-, γ - oder Korpuskularstrahlung.
3. Das Wegfallen von flüssigen chemischen Prozessen, sofern man nicht nach dem Metcalf-Verfahren arbeitet.
4. Die Möglichkeit, sowohl positive wie negative Kopien einer Vorlage ohne Zwischenoriginale herzustellen.
5. Die Möglichkeit, das Puderbild auf beliebiges Papier zu übertragen, was bei teuren Photohalbleiterschichten (z. B. Selen) eine vielfache Verwendung derselben Schicht ermöglicht (Haloid-Xerox-Verfahren).

Eingegangen am 13. April 1960 [A 46]

Bildung von Terephthalat durch Carboxylgruppen-Umlagerung in $^{14}\text{CO}_2$ -Atmosphäre

Von Dr. O. RIEDEL und Dr. H. KIENITZ*

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Autoklavenversuche in einer $^{14}\text{CO}_2$ -Atmosphäre zeigten, daß die Umlagerung »extramolekular« verläuft. Wie der Vergleich mit theoretischen Kurven zeigt, verlangen die Ergebnisse nicht, daß mehr Carboxyl-Gruppen als je eine beweglich sind. Die Ausbeute der Reaktion ist nicht bestimmt durch den Grad der Extramolekularität, sondern sie hängt linear vom Wassergehalt ab.

Eine Vorschrift, das industriell wichtige Di-kaliumterephthalat durch „Umlagerung“ von Ortho- oder Isophthalat und durch Carboxylierung von Benzoat darzustellen, ist Gegenstand der Henkel-Patente¹⁾. Die Druck und Wärme erfordernde Reaktion findet im Autoklaven statt, am vorteilhaftesten in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Um aufzuklären, ob das CO_2 lediglich die Rolle eines inerten Hilfsmittels spielt, und um die damit zusammenhängende Frage zu entscheiden, ob die Reaktion „extramolekular“ oder „intramolekular“ verläuft, verwandten wir in einer Reihe von Versuchen (deren erster 1955 stattfand) eine mit ^{14}C markierte Atmosphäre.

Autoklavenversuche

Der Edelstahlautoklav hatte ein Volumen von 0,83 l. Er wurde bei Zimmertemperatur mit CO_2 bis zu 30 atm gefüllt. Die Beschickung variierte zwischen 10 und 100 g Salz und zwischen 3,5 und 19,5 Normal-Liter Kohlen-

dioxyd. Die in Form von $^{14}\text{CO}_2$ vorhandene Radioaktivität lag zwischen etwa 50 und 100 μC je Versuch.

Die Anteile von Substanz und Gas in der Autoklavenbeschickung wurden über einen weiten Bereich variiert, um einen ausgedehnteren Vergleich mit den theoretischen Kurven für die höchsterreichbare Extramolekularität zu ermöglichen.

In den Substanzkörnern, welche durch Eindampfen einer wässrigen Lösung erhalten worden waren, war ein Gehalt von 2% Cadmiumoxyd als Katalysator suspendiert. Ein Autoklavenversuch lief jeweils 5 Stunden, wobei Temperaturen zwischen 425 und 440 °C erreicht wurden. Die ^{14}C -Gehalte der entnommenen Proben wurden mit dem Proportionalzählrohr in der Gasphasen-Zählanlage gemessen²⁾.

Grundlage aller Experimente war ein „Leerversuch“ mit Di-kalium-terephthalat und radioaktiv markierter Atmosphäre. Das Salz blieb dabei inaktiv, ein Befund, der die Möglichkeit eines Austausches zwischen den Carboxyl-

* Unter Mitarbeit von E. Uhlmann.

¹⁾ B. Raecke, Angew. Chem. 70, 1 [1958].

²⁾ H. Kienitz u. O. Riedel, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung.

Gruppen des Terephthalats und dem CO_2 zuverlässig ausschließt. In dem Versuch wurden jedoch etwa 2% des Terephthalats abgebaut zu Carbonaten, Benzol, Kohlendioxyd und einer kleinen Menge Kohlenmonoxyd.

Aufarbeiten der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte der Autoklavenversuche lassen sich in drei Gruppen einteilen.

I. Gase	Kohlendioxyd Benzol	kondensierbar
	Kohlenmonoxyd, nicht kondensierbar, erfaßt mit der Töpler-Pumpe.	

Alle drei Komponenten wurden analytisch identifiziert; die Kohlenoxide durch ihren Kohlenstoff-Gehalt und das Benzol durch seinen Dampfdruck und sein Infrarot-AbSORPTIONSSPEKTRUM.

II. Feststoffe. Der pulverige Rohaustrag wurde mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Der graue, unlösliche Rückstand bestand aus dem Katalysator und kohlenstoff-haltigen Abbauprodukten.

III. Filtrat. Es besteht aus Phthalaten und Carbonaten. Das Terephthalat wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, um es als praktisch unlösliches Anion qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die Identität und Reinheit der Terephthalsäure wurde sichergestellt durch Bestimmung des Kohlenstoff-Gehalts und Aufnahme des IR-Absorptionspektrums. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd ausgefällt; das Filtrat dieser Fällung wiederum wurde sorgfältig getrocknet und, um die organischen Säuren abzutrennen, mit Methylpyrrolidon ausgesogen.

Aktivität der Reaktionsprodukte

Die Aktivität des ersten Filterrückstandes in Gruppe III, der Terephthalsäure nämlich, betrug 4,7% bis 56% derjenigen Aktivität, mit welcher der Autoklav in Gestalt von $^{14}\text{CO}_2$ beschickt worden war. Der Ausgleich der Aktivitätsbilanz zu 100% fand sich hauptsächlich im Kohlendioxyd der Gruppe I, daneben auch im Kaliumcarbonat der Gruppe III. Alle anderen Filtrate und Rückstände der Gruppe III waren nicht aktiv, ausgenommen den Methylpyrrolidon-Auszug, der aber nur den vernachlässigbaren Bruchteil von 0,1% enthielt. Etwa 1% der angewandten Aktivität war in den unlöslichen Rückstand der Gruppe II übergegangen.

Die Anwesenheit des aus der Gasatmosphäre stammenden Kohlenstoffes im entstandenen Terephthalat beweist den extramolekularen Charakter der Carboxylgruppen-Umlagerung. Dieses Ergebnis wird bestätigt durch Ratuský und Šorm³⁾, die allerdings nur in einem Glasröhren im Halbmikromästab gearbeitet hatten.

Theoretische Betrachtung

Eine sehr einfache Überlegung läßt sich anstellen für den Fall, daß das gasförmige CO_2 und die beweglichen Carboxyl-Gruppen in stöchiometrisch gleichen Mengen anwesend sind. Indes gibt es für die Stöchiometrie die beiden Möglichkeiten, daß entweder eine oder beide Carboxyl-Gruppen des Phthalatmoleküls zu extramolekularem Verhalten befähigt sind. Die richtige Wahl vorausgesetzt, wird man erwarten, im entstandenen Terephthalat gerade die Hälfte der ursprünglich gasförmigen Aktivität zu finden. Auf solche Art erklären Ratuský und Šorm³⁾ ihr Ergebnis. Sie fanden nämlich etwa 50%. Jene Auffassung ist aber nichtsdestoweniger irrig, da sie stillschweigend zwei tatsächlich nicht erfüllte Voraussetzungen benutzt: 1. Alle Carboxyl-Gruppen haben die gleiche und hundertprozentige Chance, sich mit dem CO_2 der Atmosphäre zu vermischen; 2. Jenes

³⁾ J. Ratuský u. F. Šorm, Collection czechoslov. Chem. Commun. 24, 2553 [1959].

intermediäre Stadium der Vermischung ist entweder unendlich kurz, oder es ist von endlicher Dauer, überlappt sich aber keinesfalls weder mit dem vorausgehenden Stadium der Mobilisierung der Carboxyl-Gruppen noch mit dem nachfolgenden Vorgang der Terephthalat-Bildung.

Eine wirklichkeitsnähere Betrachtung wird den kontinuierlichen Charakter der Reaktion berücksichtigen müssen. Dabei ist es zweckmäßig, Kohlendioxyd als die bei der Umlagerung gemeinsame stöchiometrische Quantität anzusehen. Die während der Reaktion insgesamt freiwerdenden Carboxyl-Gruppen sollen einem CO_2 -Volumen p entsprechen, welches man sich aus zahlreichen, gleichgroßen Volumenschritten v zusammengesetzt denkt. Jedes Teilvolumen v kommt aus der Phthalat-Beschickung, möge sich dann völlig mit der Gasatmosphäre mischen um schließlich wieder als Carboxyl-Gruppe gebunden zu werden. Beherrscht wird der Vorgang von der aus dem Ergebnis des Leerversuches abgeleiteten Spielregel, daß jedes einmal in die Paramodifikation übergegangene Salzmolekül als Teilnehmer ausscheidet.

Die Aktivität der Gasphase wird von Schritt zu Schritt um den Faktor $g/(g+v)$ heruntergesetzt, wobei g das CO_2 -Volumen im Autoklaven ist. Der Endzustand der Gasphasenaktivität wird dargestellt durch das letzte Glied einer geometrischen Reihe von $(p/v) + 1$ Volumenschritten. Es hat die Größe

$$f = \left(\frac{g}{g+v} \right)^{p/v}$$

und ist der Faktor, um den die Gasphasenaktivität gegen ihren Anfangszustand verdünnt wird. Die allgemeine Gültigkeit dieser Formel wird durch die angenommene Gleichheit der Schritte v nicht beeinträchtigt; da nämlich die Zeit in der Formel nicht vorkommt, kann man sich stets einen geeigneten, im allgemeinen nichtlinearen Zeitmaßstab vorstellen, in dem die Schritte v gleich groß sind.

Um der Kontinuität des Reaktionsablaufes voll Rechnung zu tragen, muß man jedoch noch einen weiteren Schritt tun und die Größe v gegen null gehen lassen. Der Ausdruck für f geht dann in die Exponentialfunktion über:

$$f = \exp(-p/g) = (0,368)^{p/g}$$

Experimentelle Werte der Extramolekularität

Da man praktischerweise die Aktivität des erzeugten Terephthalats mißt, müssen die experimentellen Ergebnisse verglichen werden mit der Größe $f' = 1-f$, welche diejenige Aktivitätsmenge angibt, die maximal im Terephthalat vorhanden sein kann: $f' = 1 - \exp(-p/g)$.

Durch entsprechende Wahl von p stellen die beiden Kurven in Abb. I die zwei Möglichkeiten dar, daß entweder

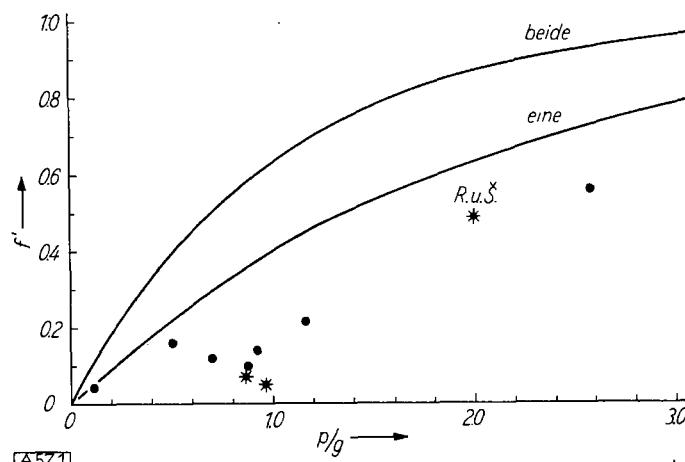


Abb. I. Der extramolekulare Einbau als Funktion der Zusammensetzung der Autoklavbeschickung. Die Kurven sind berechnet für die Beweglichkeit einer oder beider Carboxyl-Gruppen im Molekül

eine oder beide Carboxyl-Gruppen beweglich sind, daß sie also von ihrem molekularen gebundenen in jenen intermedialen Zustand übergehen können.

Die experimentellen Werte von f' sind einfach die im Terephthalat gefundenen Prozentsätze derjenigen Aktivität, mit der der Autoklav beschickt worden war. Die runden Meßpunkte in Abb. 1 beziehen sich auf eine Reihe von Umlagerungsreaktionen mit Isophthalat. Alle Punkte liegen unterhalb der ersten Kurve. Das bedeutet, daß nicht mehr als eine Carboxyl-Gruppe je Molekül beweglich zu sein braucht. Daß die theoretisch zulässigen Extramolekularen unvollständig und unregelmäßig verwirklicht werden, ist in sekundären und zufälligen Umständen begründet. Ein freier und gleichmäßiger Zutritt der Gasatmosphäre zu allen Schichten des pulverigen und mehr oder weniger zusammengebackenen Feststoffes wird sich ja nie verwirklichen lassen, so daß die für das intermediale Stadium gemachte Annahme einer hundertprozentigen Vermischung nicht zutrifft.

Der extramolekulare Weg wird dennoch in beträchtlichem Maße verwirklicht, auch für den Fall der (in die Abb. 1 nicht eingezeichneten) Benzoat-Umlagerungen. Die sternförmigen Meßpunkte in Abb. 1 beziehen sich auf die Umlagerung von Orthophthalat, welche, wenigstens in unseren eigenen Versuchen, eine niedrigere Extramolekularität gezeigt hat als die Versuche mit Isophthalat und Benzoat. Die in dem einzigen von anderer Seite³⁾ angestellten Versuch gefundene, vergleichsweise höhere Extramolekularität, welche ebenfalls in Abb. 1 eingetragen ist (der mit R. u. Š. bezeichnete Punkt), ist wohl dadurch zu erklären, daß mit nur wenigen mMol Substanz gearbeitet wurde.

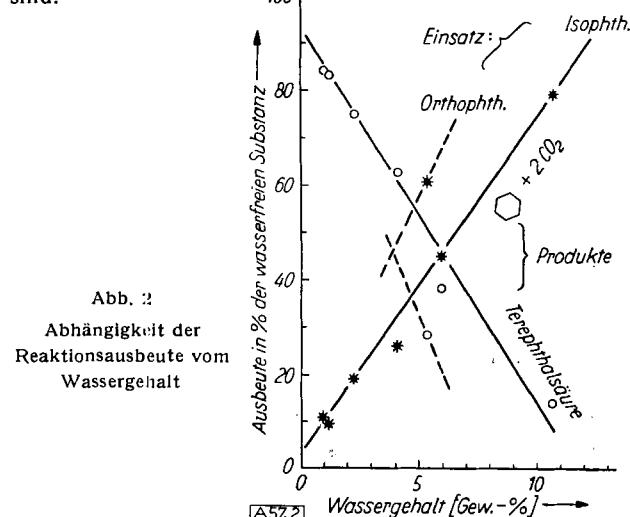
Die Terephthalat-Ausbeute unserer Versuche lag bei 90% oder höher, ein Zusammenhang mit dem Grad der Extramolekularität war nicht festzustellen.

Wirkung des Wassergehaltes

Von deutlichem Einfluß auf die Ausbeute hatte sich aber der Wassergehalt der Autoklavbeschickung erwiesen. Deshalb wurde mit bekannten und künstlich erhöhten Wassergehalten eine Reihe von weiteren Versuchen angestellt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 2.

Die Mengen an Reaktionsprodukten sind ausgedrückt als Terephthalsäure und als ihr stöchiometrisches Äquivalent

Benzol + 2 CO₂. Das Benzol ist als solches gefunden worden, während im CO₂ auch die Carbonate einbezogen sind.

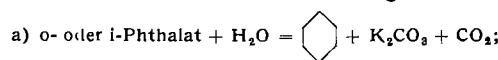


Das Diagramm zeigt, daß die Ausbeute vom Wassergehalt linear abhängt. Dabei addieren sich die Ausbeuten an Terephthalsäure und an Benzol + CO₂ zu fast 100%. Der Fehlbetrag ist verursacht durch den thermischen Abbau der Autoklavbeschickung, dessen Produkte beim Aufarbeiten in der Gruppe II angefallen waren.

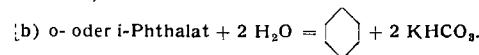
Die Abb. 2 ist als das Ergebnis einer Konkurrenz zwischen der gewünschten, aufbauenden Reaktion mit den abbauenden Prozessen zu verstehen.

1. Aufbauend: Bildung von Terephthalat; aus Ortho- und Isophthalat durch extramolekulare Umlagerung von Carboxyl-Gruppen, aus Benzoat durch Disproportionierung.

2. Abbau mit Wasser nach den Gleichungen:



bei höheren Wassergehalten entsteht auch Kaliumhydrogencarbonat, nämlich



Dr. Nienburg und Dr. Schenk sind wir für Anregungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 1. Juli 1960 [A 57]

Chemische Probleme der Galvanotechnik

Von Dr. H. W. DETTNER

Schering AG., Berlin

Fragestellungen der elektrochemischen Verfahrenstechnik werden noch weitgehend empirisch gelöst. Eine systematische Grundlagenforschung ist daher dringend erforderlich. Diese Arbeit gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Kenntnisstand der Galvanotechnik, speziell der Glanzabscheidung, der galvanischen Einebnung und der Abscheidung unedler Metalle.

Einleitung

Bei der elektrolytischen Abscheidung technisch brauchbarer Niederschläge liegt der Arbeitsbereich der galvanischen Bäder meist innerhalb relativ enger, empirisch ermittelten Grenzen. Diese betreffen die Temperatur, das p_{H_2} , die Bewegung der Kathode und vor allem die Stromdichte, welche bei der Beurteilung eines galvanischen Bades in der Praxis eine große Rolle spielt: Die Industrie wünscht zur Einsparung von Kosten die Expositionszeit im Elektrolyten möglichst niedrig zu halten. Dies kann nach dem 1. Faradayschen Gesetz ausschließlich durch Erhöhung der Stromdichte erfolgen, der jedoch wegen der

Ausbildung mangelhafter Niederschläge bei zu hohen Stromdichten verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt sind. In der galvanotechnischen Praxis ist daher die Entwicklung von Elektrolyten für höhere Stromdichten ein wichtiges Problem¹⁾.

Die Metall-Konzentration im Elektrolyten darf nicht zu gering, aber auch (schon aus Gründen der Wirtschaftlichkeit) nicht unnötig hoch sein. Außer der Metall-Verbindung enthalten galvanische Bäder Zusatzstoffe.

¹⁾ Vgl. z. B. W. Foerst (Herausg.): Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München, 3. Aufl. 1956, Bd. 7, S. 790-848.