

keit, die cyanid-haltigen Abwässer entgiften zu müssen. Da die höchstzulässige Verunreinigung an Cyanid im Abwasser ca. 10^{-4} g/l betragen darf, sind erhebliche Aufwendungen zu diesem Zweck erforderlich. Bisher wurde eine Reihe anderer Komplexbildner vorgeschlagen (z. B. Äthylendiamin-tetraessigsäure⁶⁹), Tetrafluoroborsäure⁷⁰, Pyrophosphorsäure⁷¹, Amidosulfonsäure⁷², Alkylsulfonsäuren), jedoch hat sich keiner dieser Komplexbildner durchsetzen können. Nicht zuletzt spielt natürlich die Wirtschaftlichkeit eine Rolle.

Unedle Metalle

Ein ungelöstes Problem ist die galvanische Abscheidung von Aluminium, Titan und anderen unedlen Metallen. Zwar sind Verfahren zur Schmelzfluß-Elektrolyse bekannt, wie das *Couch-Brenner*-⁷³ oder das *Alcoa-Verfahren*⁷⁴, doch kommen diese wegen der erforderlichen hohen Temperaturen für praktische Zwecke der Galvanotechnik nicht in Frage. Aussichtsreicher ist die Aluminium-Abscheidung aus organischen Elektrolyten. Bekannt wurden das *Battelle*-⁷⁴ und das *N. B. S.-Verfahren*⁷⁵. *Menzel*⁷⁶ untersuchte Organoaluminium-Verbindungen und ihre Anwendung bei der galvanischen Aluminium-Abscheidung. *K. Ziegler* und Mitarbeiter⁷⁷ haben vor einiger Zeit neue Verfahren zur einfachen und wirtschaftlichen Darstellung von Aluminiumalkylen mitgeteilt, durch welche die Aluminium-trialkyle und -dialkylhydride zu den am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden sind. Die Komplexverbindung $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist ein guter Leiter des elektrischen Stromes. Mit dieser Verbindung lassen sich

⁶⁹) J. Brintzinger, DRP 731 102 [13. 12. 1941].

⁷⁰) A. Geelen, Galvano-Techniek (niederl.) 1, 183 [1958].

⁷¹) T. L. Rama Char, Electroplating Met. Finishing 10, 347 [1957]; 8, 365 [1955]; vgl. auch J. E. Stareck, DBP 852 633 [1. 1. 1949].

⁷²) T. L. Rama Char, Electroplating Met. Finishing 11, 343 [1958].

⁷³) A. Brenner u. Mitarbb., AP. 2 651 608 [8. 9. 1953].

⁷⁴) A. W. Castle, Electroplating Met. Finishing 7, 291 [1954].

⁷⁵) R. J. Heritage, Trans. Inst. Met. Finishing 32, 106 [1955].

⁷⁶) W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 52 [1952].

⁷⁷) K. Ziegler, Angew. Chem. 67, 213, 424, 541 [1955].

Elektrolyte ansetzen, aus denen sehr reine, porenfreie Überzüge mit ausgezeichneter Korrosionsschutzwirkung abgechieden werden können. Der Nachteil dieses Elektrolyten ist seine Luftempfindlichkeit; er muß daher mit Paraffinöl und Schutzgas abgedeckt werden. Dies ist für die galvanotechnische Betriebspraxis zu umständlich, so daß dieses Verfahren in der Industrie bisher keinen Eingang gefunden hat. Die Forderung der Praxis geht daher unverändert dahin, einen Elektrolyten zu schaffen, aus dem porenfreie Aluminium-Überzüge erhalten werden können, und der gleichzeitig nicht brennbar und nicht luftempfindlich ist.

Auch in den Randgebieten der Galvanotechnik finden sich viele Probleme, zu deren Lösung die Chemie einen wesentlichen Beitrag leisten könnte. Erwähnt seien nur die Untersuchung der Wirkungsweise organischer Komponenten in den zum Polieren von Metall benutzten Pasten, den Austausch der in ihnen enthaltenen uneinheitlichen Naturstoffe durch synthetische Stoffe von gleichbleibender Qualität und optimaler Wirksamkeit bei möglichst geringem Preis sowie die Verbesserung der Polierpasten durch geeignete Zusätze.

Schluß

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß in der Galvanotechnik eine große Zahl von Forschungsaufgaben ihrer Lösung harret. Sehr wünschenswert wäre es, daß diesen Fragen von den in Betracht kommenden Forschungsinstituten mehr Aufmerksamkeit gewidmet würde. Ansätze für eine Grundlagenforschung sind vorhanden, wie z. B. die Untersuchungen von C. Wagner⁷⁸ über Probleme des Stoffübergangs und der Stromdichteverteilung an Elektroden zeigen.

Bezüglich der wirtschaftlichen Bedeutung dieser Fragen sei bemerkt, daß die Galvanotechnik mit einem Jahresumsatz von mehr als 100 Mio DM (nur Deutschland) eine größere Bedeutung besitzt, als gemeinhin angenommen wird.

Eingegangen am 20. April 1960 [A 50]

⁷⁸) C. Wagner, Chemie-Ing.-Techn. 32, 1 [1960].

Aerosil, Herstellung, Eigenschaften und Verhalten in organischen Flüssigkeiten

Von Dr. ERNST WAGNER und Dr. HELMUT BRÜNNER

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Werk Rheinfelden

Aerosil, ein sehr reines, koaguliertes Siliciumdioxid-Aerosol mit Teilchen von 10 bis 40 μ Durchmesser, wird durch Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid gewonnen. Seine physikalischen Eigenschaften (z. B. einheitliche Teilchengröße, definierte, porenfreie Oberfläche) lassen sich streng reproduzieren. Dispersionsmittel, die mit der Aerosil-Oberfläche überwiegend physikalische Wechselwirkung eingehen (kettenförmige, cyclische und halogenierte Kohlenwasserstoffe, konzentrierte Schwefelsäure), bilden weitgehend unabhängig von der mechanischen Einarbeitung mit 5 bis 8% Aerosil Gele. Dispersionsmittel, bei denen eine chemische Wechselwirkung in Form der Wasserstoffbrückenbindung hinzukommt (Wasser, Alkohole usw.), bilden Gele in Abhängigkeit von der beim Einarbeiten angewendeten Scherkraft erst mit 15 bis 40% Aerosil. Durch Zugabe von Basen läßt sich die Viskosität derartiger Dispersionen erhöhen. Die Viskosität von Dispersionen in Lösungsmitteln der ersten Gruppe kann durch Zusatz von wasserstoffbrücken-bildenden Lösungsmitteln erniedrigt werden. Das pyrogen gewonnene Aerosil unterscheidet sich von aus Flüssigkeiten gefällten Kieselsäuren durch höhere chemische Reinheit, durch die porenfreie Teilchenoberfläche sowie die geringere Anzahl von Silanol-Gruppen pro Oberflächeneinheit.

Entstehung und wichtigste Kennzeichen von kolloidem SiO_2

Herstellung von SiO_2 -Aerosil

Die zum SiO_2 -Aerosil führende Flammenhydrolyse wurde 1942 in der Degussa von H. Kloepfer gefunden¹⁾. Die Herstellung verläuft über die Gasphase. Im wesentlichen besteht der SiO_2 -Aerosil-Prozeß in einer Hydrolyse

¹⁾ Herstellungsverfahren und Anwendungstechnik sind der DEGUSSA u. a. durch folgende Patente geschützt: DBP. 762 723;

flüchtiger Silicium-Verbindungen, wobei Wasser-Bildung, Hydrolyse und Entwässerung in einer Flamme als Reaktionsraum unmittelbar nach- bzw. nebeneinander ablaufen. Die entstehenden SiO_2 -Teilchen haben einen Durchmesser von ca. 10 bis 40 μ .

830 786; 870 242; 873 083; 877 891; 878 342; 891 541; 893 496; 893 497; 900 339; 900 574; 910 120; 921 784; 928 228; 962 292; 1 004 596; 1 034 163; 1 066 552; Oe. P. 195 893. In den USA arbeiten nach DEGUSSA-Lizenz *Dow-Corning* und *Cabot*. Letztere vertreiben Aerosil unter der Bezeichnung CAB-O-SIL.

Verfahrenstechnik

Ein homogenes Gemisch aus SiCl_4 -Dampf, einem bei Verbrennung Wasser bildenden Gas, Sauerstoff und gegebenenfalls einem Inertgas wird aus einem Brenner in einem gekühlten Verbrennungsraum verbrannt (vgl. Abb. 1), wobei die Reaktionen (1) und (2) ablaufen.

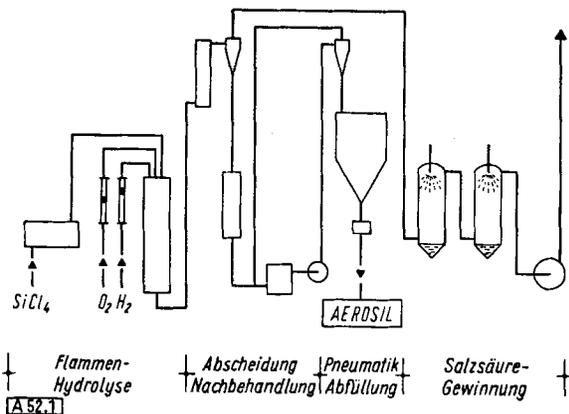
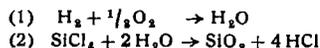


Abb. 1. Fließschema der Aerosil-Herstellung

Durch die Homogenität des Gasmischtes sind die „Geburtsbedingungen“ für jedes SiO_2 -Teilchen gleich, so daß sich ein sehr schmales Teilchengrößenband ergibt (Abb. 2 bis 4). Die bevorzugte Teilchengröße sowie die Ausbildung der Oberfläche (glatt, genarbt oder porig) können durch SiCl_4 -Konzentration, Flammentemperatur und Verweilzeit der SiO_2 -Keime in der Flamme beeinflusst werden.

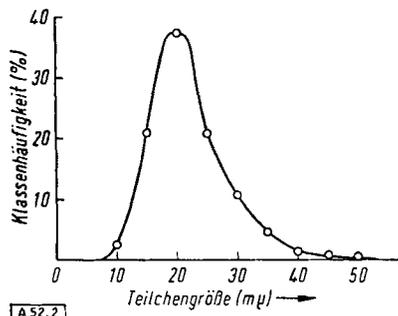


Abb. 2. Klassenhäufigkeit der Teilchengröße bei Aerosil Standard (200 m²/g)

Die den Reaktionsraum verlassenden Verbrennungsgase, die das gesamte SiO_2 als Aerosol enthalten, werden unter Turbulenz und Einhaltung einer bestimmten Verweilzeit durch eine Koagulationszone geleitet, in der das SiO_2 ausflockt. Die Flocken von 1 bis 2 μ Durchmesser werden aus

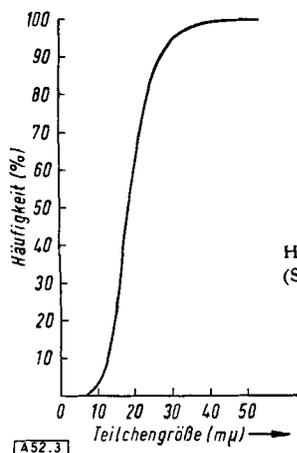


Abb. 3. Häufigkeit der Teilchengröße (Summenkurve) bei Aerosil Standard (200 m²/g)

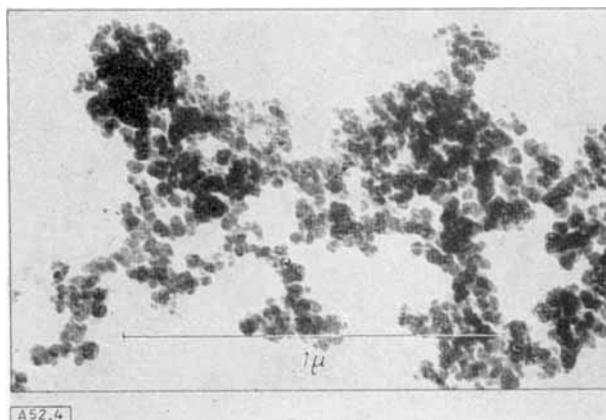


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme²⁾ von Aerosil (röntgenamorph) mit 200 m²/g BET (12000 m²/Mol). Elektronenoptische Vergr. 8500:1, Gesamtvergr. 50000:1. BET-Oberfläche und die elektronenmikroskopisch bestimmte Oberfläche stimmen weitgehend überein, d. h. keine Poren oder innere Oberfläche

den HCl-haltigen Verbrennungsgasen durch Fliehkraftabscheidung bzw. Filtration nahezu quantitativ abgetrennt.

Zur Entfernung von HCl-Resten, die vom Herstellungsgang her an der großen Oberfläche des Aerosil okkludiert sind, wird mit feuchter Heißluft nachbehandelt und dadurch der Cl-Gehalt auf weniger als 0,025% gesenkt. Das mit einem Schüttgewicht von etwa 20 g/l anfallende, entsäuerte Aerosil wird mittels Vakuum-Spezialapparaturen (Schnecken- oder Walzenpresse) auf 50 g/l oder 120 g/l, entsprechend den Handelsqualitäten „ungepreßt“ und „gepreßt“, verdichtet.

Das kontinuierlich arbeitende Verfahren ist von der Verbrennung bis zur Abpackung vollkommen geschlossen, so daß eine Verunreinigung des Produktes im Herstellungsgang praktisch unmöglich ist. Da zudem von nahezu chemisch reinen Rohstoffen ausgegangen wird, fällt ein Produkt hoher Reinheit an. Das Aerosil wird in einem Umlaufsystem pneumatisch transportiert.

Aus den Abgasen wird nach der Abtrennung des Aerosil der Chlorwasserstoff in Steinzeug-Absorptionstürmen ausgewaschen und als Salzsäure handelsüblicher Konzentration gewonnen.

Andere hochdisperse Oxyde

Nach dem geschilderten Verfahren können auch andere hochdisperse Metalloxyde hergestellt werden, sofern flüchtige, hydrolysiere Chloride als Rohstoff zur Verfügung stehen. Dies ist z. B. bei Al, Ti (Abb. 5 und 6), Zr und Fe der Fall. Bei der Herstellung von Fe_2O_3 kann der Prozeß so geführt werden, daß direkt die magnetische, zur Tonaufzeichnung geeignete γ -Modifikation entsteht.

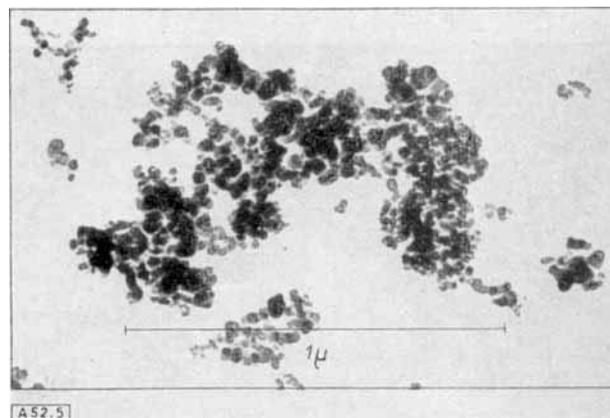


Abb. 5. Titandioxyd (Anatas) mit 50 m²/g BET (4000 m²/Mol). Elektronenopt. Vergr. 6200:1, Gesamtvergr. 50000:1

²⁾ Sämtliche elektronenmikroskopischen sowie Röntgen-Aufnahmen wurden in den physikalisch-chemischen Laboratorien der Degussa in Konstanz hergestellt.

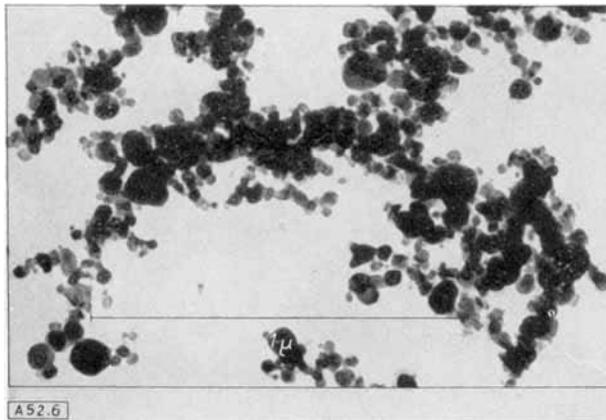


Abb. 6. Titandioxyd (70 % Rutil, 30 % Anatas) mit 25 m²/g BET (2000 m²/Mol). Elektronenopt. Vergr. 6200:1, Gesamtvergr. 50000:1

Durch Mischung verschiedener Metallchloride und gemeinsame Hydrolyse können „Mischoxyde“ hergestellt werden. Die gemeinsame Koagulation getrennt hergestellter Aerosole ergibt unentmischbare Oxydgemische vom Typ der „Ko-Koagulate“.

Beim Eisenoxyd ist bemerkenswert, daß es normalerweise in einer dem β -Mn₂O₃ analogen Struktur entsteht, weshalb die Bezeichnung β -Fe₂O₃ vorgeschlagen wurde³⁾.

Freiheitsgrade bei der Herstellung von Aerosil

Durch entsprechende Führung des Verfahrens können einerseits Größe (Abb. 7 und 8), Gestalt (Abb. 4 und 9), Oberfläche (OH-Gruppen-Anteil) und Zusammensetzung

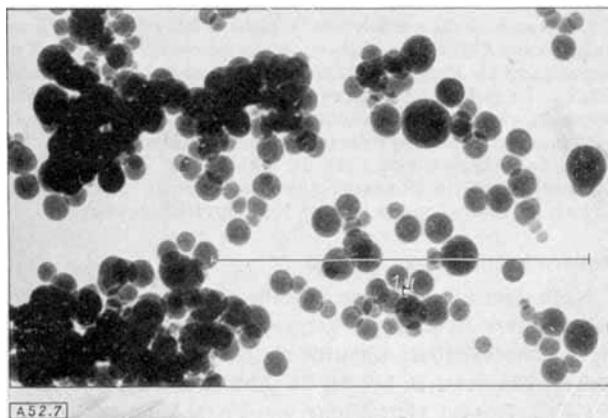


Abb. 7. [®]Aerosil SiO₂ (röntgenamorph) mit 50 m²/g BET (3000 m²/Mol). Nur geringfügige Koagulation zu Flocken. Elektronenopt. Vergr. 7500:1, Gesamtvergr. 50000:1

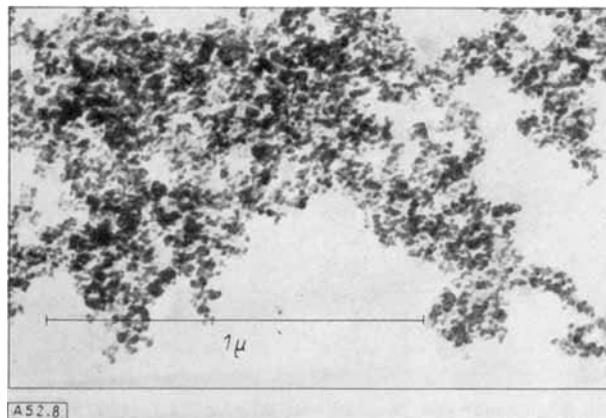


Abb. 8. Aerosil SiO₂ (röntgenamorph) mit 450 m²/g BET (27000 m²/Mol). „Kettenstruktur“ der Koagulate. Elektronenopt. Vergr. 6200:1, Gesamtvergr. 50000:1

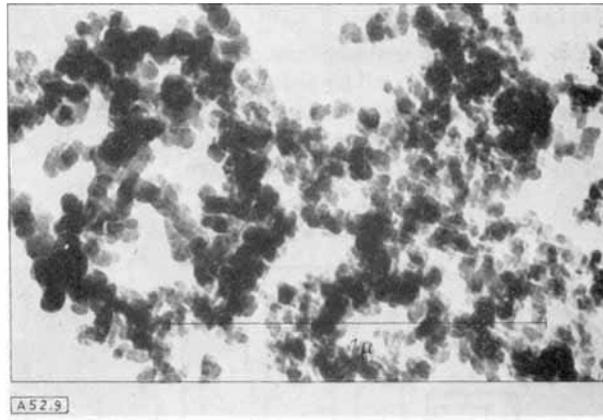


Abb. 9. Aerosil SiO₂ (röntgenamorph) mit 200 m²/g BET (12000 m²/Mol). Gleiche Oberfläche wie Abb. 4 trotz größeren Teilchendurchmessers. „Schwammartiger“ Aufbau der Teilchen (innere Oberfläche). Elektronenopt. Vergr. 6200:1, Gesamtvergr. 50000:1

(Einbau von anderen Oxyden, Abb. 10) der kolloiden Teilchen, andererseits Größe und Stabilität der Flocken (Abb. 7 bis 9), zu denen die Teilchen koagulieren, beeinflusst werden. Schließlich lassen sich Flocken aus Teilchen verschiedener Oxyde (Ko-Koagulate, s. o.) aufbauen (Abb. 11).

Bei der Beeinflussung der Teilchen selbst handelt es sich um eine bleibende Veränderung. Die Stabilität der Flocken ist vom jeweiligen Dispersionsmittel sowie der mechanischen Vorbehandlung abhängig. Zur Kennzeichnung dieser mehr relativen Größe sollte daher neben dem Dispersionsmittel auch die mechanische Vorbehandlung genannt werden.

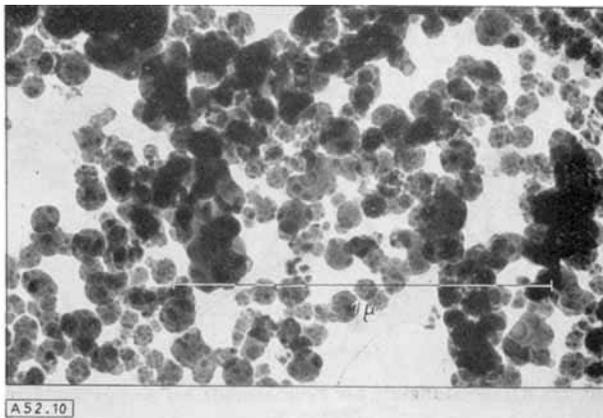


Abb. 10. Sogenanntes Mischoxyd. Aufbau der Teilchen aus 65 % SiO₂ und 35 % TiO₂. Elektronenopt. Vergr. 13600:1, Gesamtvergr. 50000:1

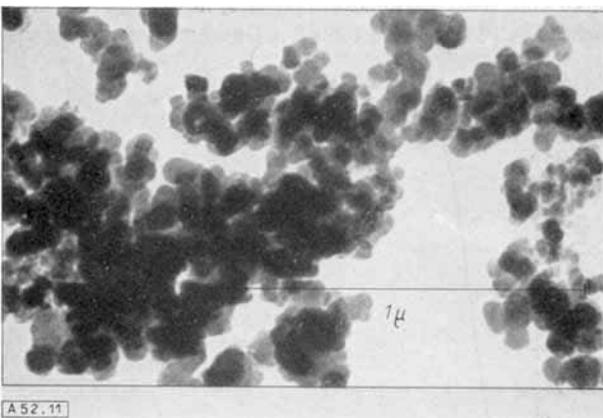


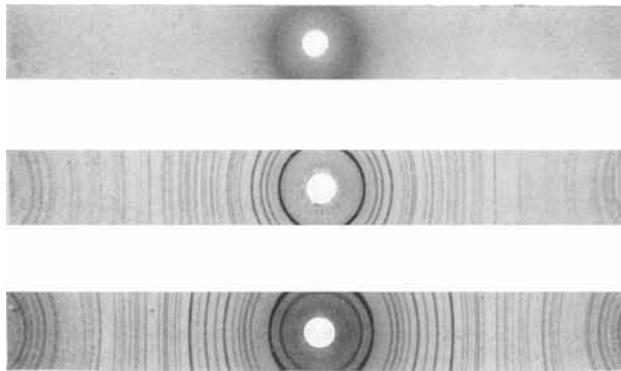
Abb. 11. Gemeinsam koagulierte Oxyde (sog. Ko-Koagulate.) Flocken aus Aerosil der Abb. 9 mit 5 % TiO₂ der Abb. 6. Das Titandioxyd ist von Aerosil „eingewickelt“. Elektronenopt. Vergr. 6200:1, Gesamtvergr. 50000:1

³⁾ M. B. Svendsen, Naturwissenschaften 45, 542 [1958].

Typische Eigenschaften von Aerosil⁴⁾

®Aerosil besteht aus kugelförmigen Teilchen einheitlicher Abmessung; der geringe Streubereich der Teilchengröße drückt sich in einem relativ engen Teilchenband aus (Abb. 2 und 3). Die gut reproduzierbare spezifische Oberfläche läßt sich von ca. 50 bis 450 m²/g einstellen. Bei einer Oberfläche von 200 m²/g sind ca. 3·10¹⁷ Kolloid-Teilchen pro Gramm vorhanden. Je nach den Herstellungsbedingungen ist die Oberfläche mit Silanol-Gruppen besetzt. Über den prozentualen Anteil der Belegung mit OH-Gruppen sind die Auffassungen uneinheitlich. Die Oberfläche ist porenfrei. Den Beweis liefert die weitgehende Übereinstimmung der aus der elektronenoptischen Aufnahme errechneten und der nach der BET-Methode bestimmten Oberfläche.

Dank der Reinheit der Ausgangsrohstoffe ist auch das Aerosil sehr rein (über 99,8% SiO₂). Es ist röntgenamorph (Abb. 12) und „gummiaktiv“^{3a)}.



A52.12

Abb. 12. Debye-Scherrer-Diagramme von Aerosil (oben), α-Cristobalit (Mitte) und Quarz (unten)

Der Brechungsindex beträgt 1,452. In Dispersionsmitteln mit praktisch gleichen Brechungsexponenten (z. B. Glycerin, Tetrachlorkohlenstoff) liefert Aerosil glasklare Dispersionen. Durch Mischen von Flüssigkeiten mit niedrigerem Brechungsexponenten als Aerosil (z. B. Alkoholen) und solchen mit höherem Brechungsexponenten (z. B. substituierte Benzole) kann man das Dispersionsmittel auf 1,45 einstellen und klare Dispersionen erhalten.

Im elektrischen Feld wandern die Aerosil-Teilchen in wäßriger Dispersion zur Anode, das heißt sie sind negativ geladen.

Oberfläche der ®Aerosil-Teilchen

Silanol-Gruppen

Neben Siloxan-Gruppen (>Si-O-Si<) enthält die Oberfläche Silanol-Gruppen (>Si-OH). Den experimentellen Beleg liefern die IR-Spektroskopie⁵⁻⁹⁾ sowie chemische Umsetzungen der Silanol-Gruppen (wobei sichergestellt sein muß, daß die OH-Gruppen, und nicht adsorbiertes oder in der Monoschicht fixiertes Wasser zur Reaktion kommen). Für die Adsorption ergibt sich daraus eine wichtige Folgerung: Für Moleküle, die eine spezifische Wechselwirkung mit der Silanol-Gruppe eingehen können (etwa Wasserstoff-Brückenbindung), ist eine spezifische Adsorption zu erwarten.

^{3a)} F. Endter, Angew. Chem. 69, 219 [1957].

⁴⁾ Diese Eigenschaften gelten für die im Handel befindlichen Produkte. Für Spezial-Produkte gelten mitunter andere Daten.

⁵⁾ G. J. Young, J. Colloid Sci. 13, 67 [1958]; 115, 17 [1956].

⁶⁾ W. Stöber, Kolloid-Z. 149, 39 [1956].

⁷⁾ H. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 301, 326 [1959].

⁸⁾ G. J. C. Frohnsdorff u. G. L. Kington, Trans. Faraday Soc. 55, 1173 [1959].

⁹⁾ W. Noll, K. Damm u. R. Faust, Kolloid-Z. 169, 18 [1960].

Aus sterischen Gründen dürfte theoretisch die optimale Belegung mit Silanol-Gruppen bei einem OH pro 20 Å² liegen. Für die quantitative Erfassung werden chemische Umsetzungen bzw. spezifische Adsorption an den Silanol-Gruppen genutzt. Am System Aerosil/Gasphase kommt G. J. Young⁵⁾ bei der Adsorption von Wasserdampf (10,6 Å² Querschnitt für das freie Wasser-Molekül) zu 1/4 bzw. 1/8 der mit der unspezifischen Stickstoff-Adsorption errechneten Oberfläche. Das würde bedeuten, daß pro 42 Å² bzw. pro 85 Å² eine Silanol-Gruppe sitzt. H. Stöber⁶⁾ errechnet aus chemischen Umsetzungen 28–33 Å². Am System Aerosil/Flüssigkeit fanden H. Boehm⁷⁾ sowie Noll und Mitarb.⁹⁾ an der Oberfläche von Standard-Aerosil mit unterschiedlichen Methoden übereinstimmend eine Silanol-Gruppe pro 32 Å².

Wasser-Adsorption an der Aerosil-Oberfläche

Bei der Adsorption von Wasser sind drei Fälle zu unterscheiden:

a) Chemische Umsetzung, indem Siloxan- zu Silanol-Gruppen hydrolysiert werden.

b) Chemisch-physikalische Wechselwirkung, wobei Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brückenbindungen in einer Monoschicht spezifisch adsorbiert werden.

c) Physikalische Wechselwirkung, indem weitere Moleküle in unspezifischer Mehrschichtadsorption auf der Monoschicht adsorbiert werden. Abb. 13 zeigt die Wasser-Adsorption in mg/100 m² bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.

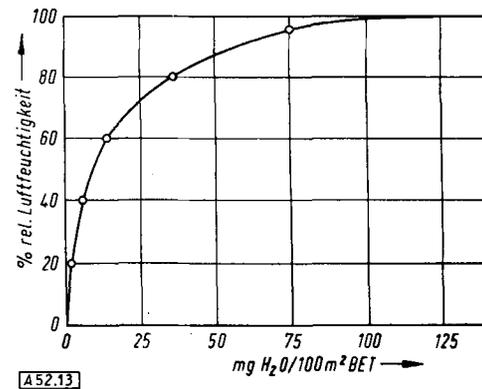


Abb. 13. Wasser-Adsorption an Aerosil in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit, auf 100 m² bezogen. Werte nach 10 Tagen

Setzt man für den Flächenbedarf eines freien H₂O-Moleküls 10,7 Å² und unterstellt unspezifische Adsorption, so errechnen sich pro 100 m² ca. 25 mg Wasser für eine Monoschicht. Die Kurve deutet daher auf Mehrschichtadsorption. Die höheren Schichten dürften auf der spezifisch adsorbierten Monoschicht weitgehend unspezifisch adsorbiert

Oberfläche nach BET [m ² /g]	175 ± 25 m ² /g
[m ² /Mol]	12 000
Molgewicht	60,09
Aussehen	lockeres, bläulich-weißes Pulver
Geruch	geruchlos
Wahre Dichte [g/cm ³]	2,36
Schüttgewicht [g/l]	40–60
Brechungsexponent	1,452
Rüttelgewicht [g/l]	60–70
Eff. Größe der Teilchen [μm]	10–40
p _H in 4-proz. wäßr. Dispers.	3,8
% HCl (argentometrisch)	< 0,025
% Glühverlust	< 2
% Al ₂ O ₃	< 0,03
% TiO ₂	< 0,05
% Fe ₂ O ₃	< 0,003
% Schwermetalle	Spuren
% Na ₂ O	< 0,0009
% As	< 0,0001
% P ₂ O ₅	< 0,00005
% B ₂ O ₃	< 0,003
% SiO ₂ auf wasserfreie Subst.	99,8

Tabelle 1. Analytische Daten von ®Aerosil Standard

sein^{9a)}. Aerosil kann in Mehrschichtadsorption bis über 40% seines Gewichtes an Wasser aufnehmen und behält trotzdem noch den Habitus eines freifließenden „trockenen“ Pulvers.

Kenndaten

Die Untersuchungen wurden mit der im Handel erhältlichen Type „Aerosil Standard“ ausgeführt. Die gemessene BET-Oberfläche betrug 200 m²/g. Wo zur Abgrenzung der Versuche eine andere Type mit herangezogen wurde, ist dies ausdrücklich vermerkt. Vor der Verwendung wurden die Proben bei 120 °C 3 h getrocknet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Flüssige Aerosil-Dispersionen

Dispersionen in reinen Lösungsmitteln

Für den Vergleich verschiedener Dispersionen ist Voraussetzung, daß die gleiche Aerosil-Type verwendet und diese in gleicher Weise vorbehandelt und eingearbeitet wurde. Ferner muß ein reproduzierbarer Punkt zur Kennzeichnung der Viscosität der Dispersion festgelegt werden.

Die Temperatur ist — eine Eigenart dieser Systeme — von geringerem Einfluß. Trotzdem wurden die Systeme bei gleicher Temperatur untersucht und verglichen.

Die Proben wurden vor dem Dispergieren 3 h bei 120 °C getrocknet. Für das Einarbeiten wurde das Einrühren von Hand mit einem Glasstab gewählt. Dadurch wird eine mechanische Beeinflussung der Flocken beim Einarbeiten weitgehend vermieden. Der Effekt einer mechanischen Beeinflussung sei anhand eines Beispiels belegt: im System n-Butanol/Aerosil (200 m²/g) wird beim Einarbeiten von Hand mit dem Glasstab mit 12% Aerosil der Gelzustand erreicht. Mit einem Intensivührer (Ultra-Turrax) lassen sich über 40% Aerosil in 100 ml n-Butanol dispergieren, ehe der Gelzustand einsetzt. Wählt man ein Aerosil mit 100 m²/g, das zu weniger stabilen Flocken koaguliert ist, so kann man von Hand 90 g Aerosil auf 100 ml n-Butanol einrühren, mit dem Intensivührer 95 g. Dieses Verhalten läßt den Schluß zu, daß bei dieser Type keine stabilen Flocken vorliegen.

Zum Vergleich verschiedener Dispersionen kann man Systeme gleicher Viscosität ansetzen. Da jedoch viele organische Aerosil-Dispersionen ein vom Newtonschen Fließen abweichendes Verhalten zeigen (Strukturviscosität), wird die Wahl eines reproduzierbaren Bezugspunktes sehr erschwert. Als Bezugspunkt wurde daher der Gelzustand herangezogen. Die Bestimmung erfolgte in der Weise, daß mit einem Glasstab Zäpfchen aus der Dispersion gezogen wurden. Beim Gelzustand erreichen diese Formbeständigkeit, so daß sie stehen bleiben. Bestimmt wurde die Mindestmenge Aerosil, bei der dieser Zustand reproduzierbar auftrat. Waren die Gele thixotrop, so wurde nach der letzten mechanischen Behandlung 10 min bis zur Zäpfchenprobe gewartet.

Verhalten von Aerosil-Dispersionen

Beim Einrühren von Aerosil in organische Flüssigkeiten erreicht man bei einer Gruppe von Flüssigkeiten den Gelzustand bereits mit 5 bis 8%, bei einer zweiten Gruppe benötigt man beim Einrühren von Hand 10 bis 20% und mit Intensivührer bis zu 40% und mehr Aerosil. Zur ersten Gruppe zählen kettenförmige und cyclische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, zur zweiten Gruppe Wasser, Alkohole, Ketone und Ester.

Eine solch offensichtliche Ordnung fordert die Frage nach dem Ordnungsprinzip heraus. Experimentell wurde daher geprüft, inwieweit die Polarität, die Dielektrizitätskonstante und die Fähigkeit zur chemischen Wechselwirkung (insbesondere zur Wasserstoff-Brückenbildung) als ordnendes Prinzip in Frage kommen. Eindeutige Aussagen waren nur zu erwarten, wenn die Auswahl der organischen Dispersionsmittel so getroffen wurde, daß sich innerhalb einer Versuchsreihe möglichst wenige Parameter ändern.

Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Dipolmoment

Als polar gelten Flüssigkeiten, deren Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen. Wir wählten als Dispersionsmittel die drei Dichlorbenzole. Hier sind die stark unterschiedlichen Dipolmomente (para 0 D; meta 1,48 D;

ortho 2,26 D) allein durch die Stellung der Chlor-Atome bedingt. Zum Vergleich wurden Benzol (0 D), Chlorbenzol (1,69 D) sowie Toluol (0,37 D) einbezogen.

In Tabelle 2 ist die Aerosil-Menge, die zur Gelbildung nötig ist, bezogen auf a) das Volumen, b) das Gewicht und c) ein Mol des Dispersionsmittels. Unter der nur mit Einschränkung gültigen Annahme gleicher Größe der Aerosil-Teilchen (vgl. Abb. 2 und 3) und idealer Dispersion ist auch die Zahl der pro Teilchen adsorbierten Moleküle des Dispersionsmittels errechnet worden.

						
Dipolmoment [D]	2,26	1,48	0	0	1,69	0,37
DK, 25 °C (p-C ₆ H ₄ Cl ₂ 50 °C)	7,47		2,41	2,28	5,62	2,38
Gelbildung bei 20 °C						
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	8,5	8	—	6	7	6,2
g Aerosil/100 g Lsgsmtl.	6,5	6,5	—	6,8	6,4	7,1
g Aerosil/Mol Lösungsmtl.	9,5	9,5	—	5,3	7,2	6,5
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	2,2	2,2	—	3,9	2,9	3,1
Gelbildung bei 70 °C						
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	6,0	6,4	6,9	(9,0)	6,0	6,0
g Aerosil/100 g Lsgsmtl.	4,6	5,0	5,5	(8)	5,4	6,9
g Aerosil Stand. pro Mol.	6,7	7,3	8,1	6,2	6,1	6,2
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	3,2	3,5	3,9	3	3	3,3

Tabelle 2. Gelbildung von [®]Aerosil Standard in Lösungsmitteln mit verschiedenem Dipolmoment. Die Werte für Benzol bei 70 °C sind nur bedingt vergleichbar, da in der Nähe des Siedepunktes gearbeitet wurde

Das Resultat ist eindeutig: Die stark unterschiedlichen Dipolmomente des Dispersionsmittels haben auf die zur Gelbildung erforderliche Aerosil-Menge keinen entscheidenden Einfluß. Eine Ordnung nach polaren und unpolaren Dispersionsmitteln läßt sich experimentell nicht begründen.

Flüssigkeiten mit verschiedener Dielektrizitätskonstante

Für den Vergleich wählten wir Dioxan (DK = 2,2) und Wasser (DK = 78,6) sowie deren Mischungen. Die Abhängigkeit der DK vom Mischungsverhältnis ist bekannt¹⁰⁾.

Auch hier ist das Ergebnis eindeutig (Abb. 14): Trotz großer Unterschiede in der DK ergeben sich keine größenordnungsmäßigen Unterschiede in der zur Gelbildung nötigen Aerosil-Menge.

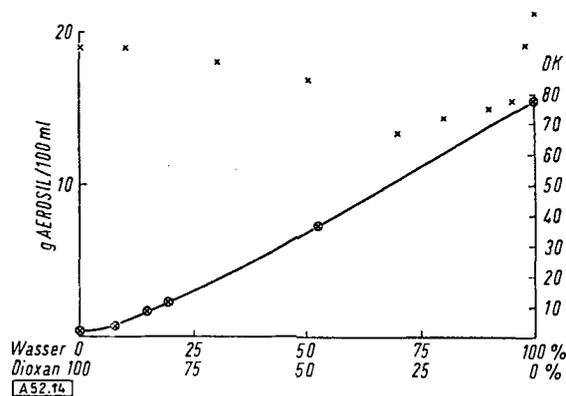


Abb. 14. Gelbildung von Aerosil Standard in Dioxan-Wassergemischen (DK-Bereich 2,2 bis 78,6)

¹⁰⁾ C. A. Kraus u. R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 55, 476, 1029, 2387 [1933].

^{9a)} A. C. Zettlemoyer, Chem. Rev. 59, 937 [1959].

Einfluß von Wasserstoff-Brückenbindungen

Auf Grund eines Hinweises von O. Dann¹¹⁾ wurden folgende Verbindungen mit starker und solche mit geringer bzw. gar keiner Neigung zur Wasserstoff-Brückenbildung ausgewählt:

	starke Neigung zur Wasserstoff-Brückenbindung	geringe
a) n-Butanol	n-Thiobutanol
b) Äthylenglykol	1,2-Dichloräthan
	Äthylenchlorhydrin	Äthylendiamin
c) p- und m-Nitrophenol	o-Nitrophenol
		(mit innerer H-Brücke)
d) Phenol	Anilin, Thiophenol, Chlorbenzol, Benzol

Die Ergebnisse (Tab. 3 bis 6) sind eindeutig und bestätigen unsere früheren Vermutungen¹²⁾, besonders der Vergleich von n-Butanol und n-Thiobutanol. Flüssigkeiten, die mit Aerosil Wasserstoff-Brücken zu bilden vermögen,

	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ SH
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	11,6*)	4,6
g Aerosil/100 g Lsgsmtl.	14,3	5,3
g Aerosil/Mol Lsgsmtl.	10,6	4,8
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	1,9	4,3

*) Mit Intensivührer kann man in Butanol die vierfache Menge dispergieren. Dagegen kann bei Flüssigkeiten, die keine Wasserstoffbrücken zu bilden vermögen, auch mit dem Ultra-Turrax keine wesentlich größere Aerosil-Menge eingerührt werden.

Tabelle 3. Gelbildung von [®]Aerosil Standard mit n-Butanol und n-Thiobutanol bei 20 °C

	Äthylenglykol	2-Chlor-äthanol	1,2-Dichlor-äthanol	Äthylendiamin
Dipolmoment [D]	2,2	1,88	1,40	1,94
DK bei 20 °C	37,7	25,8/25 °C	10,65	17,8
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	18,6	18,0	7,2	7,6
g Aerosil/100 g Lsgsmtl.	16,8	14,8	5,8	8,5
g Aerosil/Mol Lsgsmtl.	10,4	11,9	5,7	5,1
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilch.	2,0	1,7	3,8	4,0

Tabelle 4. Gelbildung von Aerosil Standard mit 1,2-disubstituierten Äthanen bei 20 °C

	p-Nitrophenol	m-Nitrophenol	o-Nitrophenol
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	11	12	7,3
g Aerosil/100 g	8,5	9,4	5,6
g Aerosil/Mol	11,8	13,1	7,6
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	1,8	1,6	2,7

Tabelle 5. Gelbildung von Aerosil Standard mit Nitrophenolen bei 120 °C

	Phenol	Anilin	Thiophenol	Chlorbenzol	Benzol
Dipolmoment [D]	1,56	1,53	1,58	1,69	0
DK, 20 °C (Phenol 60 °C)	9,78	6,89		5,71	2,28

T = 45 °C					
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	9,4	9	6,8	—	5,8
g Aerosil/100 g Lsgsmtl.	9	8,8	6,3	—	6,6
1 Aerosil/Mol	8,5	8,2	6,9	—	5,2
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	2,4	2,5	3,0	—	4,0

T = 20 °C					
g Aerosil/100 ml Lsgsmtl.	—	10,0	7,4	7	6,0
g Aerosil/100 g	—	9,7	6,9	6,4	6,8
g Aerosil/Mol	—	9,0	7,6	7,2	5,3
10 ⁶ Moleküle/Aerosil-Teilchen	—	2,3	2,7	2,9	3,9

Tabelle 6. Gelbildung von Aerosil Standard mit monosubstituierten Benzolen

¹¹⁾ O. Dann, Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von H. Brünner am 4. Juni 1959 in Erlangen¹²⁾.

¹²⁾ H. Brünner, Pharmaz. Ind. 20, 581 [1958]; Angew. Chem. 71, 530 [1959].

werden erst mit größeren Aerosil-Mengen verdickt; Flüssigkeiten, bei denen diese chemische Wechselwirkung nicht möglich ist, bilden bereits mit geringeren Aerosil-Mengen ein Gel.

Aerosil in Flüssigkeitsgemischen

Nicht mischbare Flüssigkeiten

Als weitgehend unmischbare Flüssigkeiten wählten wir Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. Setzt man in Tetrachlorkohlenstoff eine etwa 3-proz. Aerosil-Dispersion an, so erhält man ein farbloses, klarsichtiges, viscoses Sol. Überschichtet man das Sol mit Wasser, schüttelt, trennt im Scheidetrichter ab und verdampft den Tetrachlorkohlenstoff, so verbleibt kein Rückstand: Das Aerosil ist quantitativ in die nunmehr milchig-trübe wäßrige Phase gegangen, d. h. die freie Energie der Wechselwirkung Wasser/Aerosil ist größer als die von Tetrachlorkohlenstoff/Aerosil.

Auf diese Weise läßt sich auch prüfen, ob z. B. eine Vorbehandlung das Aerosil hydrophob gemacht hat. Ist es hydrophob, so muß es beim Ausschütteln in der organischen Phase bleiben.

Mischbare Flüssigkeiten

Das Verhalten in nicht mischbaren Flüssigkeiten gestattet eine Voraussage des Verhaltens in mischbaren Flüssigkeiten: Das Aerosil wird die Moleküle jener Flüssigkeit adsorbieren, bei der die Wechselwirkung Aerosil/Flüssigkeit die größte freie Energie ergibt.

Nun ist die Benetzungsenergie in Dispersionsmitteln, die Wasserstoff-Brücken zu bilden vermögen, durchschnittlich größer als in den übrigen Dispersionsmitteln. Gibt man also zu einem nicht wasserstoffbrücken-bildenden Dispersionsmittel eine Flüssigkeit, die Wasserstoffbrücken zu bilden vermag, so verdrängen die Moleküle der letzteren die Moleküle der ersten von der Aerosil-Oberfläche.

Beeinflussung des Verdickungsverhaltens von Aerosil-Dispersionen

Wie aus dem vorigen Kapitel zu entnehmen ist, ist die Aerosil-Menge, die in einem bestimmten Dispersionsmittel zur Gelbildung erforderlich ist, von der Natur des Dispersionsmittels abhängig. Bei Dispersionsmitteln, die neben der rein physikalischen Wechselwirkung zusätzlich zu chemischer Wechselwirkung befähigt sind, werden, von Hand eingerührt, etwa 10 bis 20% Aerosil zur Gelbildung benötigt. Mit einem Intensivührer gelingt es, etwa die doppelte Menge Aerosil einzuarbeiten. Unabhängig von der Art des Einarbeitens kann man bei den übrigen Dispersionsmitteln bereits mit 5 bis 7% Aerosil Formbeständigkeit des Systems erzielen.

Es liegt nun nahe zu prüfen, ob es nicht möglich ist, auch in der ersten Gruppe Gele mit 5 bis 7% aufzubauen und andererseits in der anderen Gruppe Sole bzw. Gele mit höherem Anteil an Aerosil zu erhalten. Beide Forderungen konnten experimentell erfüllt werden¹²⁾.

Erhöhung der Viscosität

In den zur Wasserstoff-Brückenbildung befähigten Dispersionsmitteln gelingt es, durch relativ geringe Zusätze (ca. 1 bis 2%) von in diesen löslichen, basischen Verbindungen die Viscosität zu erhöhen. Wirksam sind alkoholische Kalilauge, quartäre Ammonium-Basen und, wie weitere Versuche gezeigt haben, praktisch alle Basen im Sinne der Definition von Brönsted.

Ein Beispiel soll dies belegen. Wie bereits erwähnt, kann man von Hand etwa 12% Aerosil in n-Butanol einrühren, mit einem Intensivührer bis zu über 40%, ehe der Gelzustand erreicht wird. Setzt man 1 bis 2% alkoholische Kalilauge zu, so können bereits mit 6% und wahlweise bis zu 40% Aerosil Gele in Butanol aufge-

baut werden. Man kann also den Feststoffgehalt und damit wichtige Geleigenschaften steuern. Die so erhaltenen Gele zeigen bis etwa 12% Aerosil eine starke Thixotropie. Je höher der Feststoffgehalt wird, desto kürzer wird bei der thixotropen Dispersion nach der mechanischen Verflüssigung die Zeit, ehe der Gelzustand sich wieder zurückbildet.

Erniedrigung der Viscosität

In Dispersionsmitteln, die bereits mit 5 bis 8% Aerosil den Gelzustand erreichen, kann durch Zusätze von wasserstoffbrückenbildenden Verbindungen der Gelzustand wieder aufgehoben werden. Daraufhin lassen sich weitere Mengen an Aerosil einarbeiten, ehe der Gelzustand erneut eintritt. Zum anderen kann man in einem Zwischenzustand durch Zusatz basischer Verbindungen den Gelzustand wieder auslösen.

Damit kann man das Verdickungsverhalten praktisch in jeder Weise beeinflussen.

Gibt man z. B. zu einem mit etwa 7% Aerosil angesetzten Tetra-chlorkohlenstoff-Gel etwas Propanol, so erhält man ein niederviscoses Sol. Man kann nun weiteres Aerosil einrühren; auch mit 12% Aerosil bleibt der Solzustand noch erhalten. Mit wenigen Tropfen alkoholischer Kalilauge erstarrt dieses Sol zum Gel.

Versuch einer Deutung der Beobachtungen

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich so deuten, daß in Dispersionsmitteln, in denen Aerosil schlecht verdickt, also solchen mit der Fähigkeit zu Wasserstoff-Brückenbindung, eine physikalisch-chemische Wechselwirkung an der Phasengrenze Aerosil/Flüssigkeit vorliegt, in den anderen Flüssigkeiten dagegen überwiegend physikalische Adsorption anzunehmen ist. Dies zeigt sich auch in den Benetzungswärmen. Dabei errechnet sich für letztere eine größere Adsorptionsschichtstärke. Je nach Größe dieser Kräfte sind Übergänge möglich.

Eingegangen am 12. Mai 1960 [A 52]

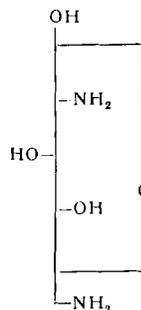
Zuschriften

Synthese der 2.6-Didesoxy-2.6-diamino-D-glucose

Von Dr. H. WEIDMANN und
Prof. Dr. H. K. ZIMMERMANN jr.

Agricultural and Mechanical College of Texas

Nach Vorarbeiten^{1,2} über die Möglichkeit der Verwendung von Hexosaminuronsäuren zur Herstellung neuer Aminozucker, gelang es, partialsynthetisch aus D-Glucosaminuronsäure³ eine 2.6-Didesoxy-2.6-diamino-hexopyranose zu gewinnen. Auf Grund des Syntheseweges, bei dem nur Veränderungen am nicht asymmetrischen Kohlenstoffatom des Glucosamins vorgenommen wurden, besteht kein Zweifel, daß diese Didesoxydiaminohexose die D-Glucose-Konfiguration besitzt (I).



Als Ausgangsmaterial diente Benzyl-N-cbz-3.4-diacetyl- α -D-glucosamin-uronsäurenitril⁴, das mit PtO₂ in Essigsäureanhydrid zum Benzyl-2.6-dideoxy-2-carbobenzoxamido-6-acetamido-3.4-diacetyl- α -D-glucosid hydriert werden konnte. Hydrogenolytische Entfernung der Cbz-Gruppe mit Pd-Schwarz in Methanol/HCl lieferte ein wasserlösliches Hydrochlorid, dessen saure Hydrolyse mit etwa 50% Ausbeute I ergab. I verkohlt ohne zu schmelzen ($[\alpha]_D^{25} = +67,1^\circ$, $n_D = 1,2$ in Wasser).

Das Schmelzverhalten sowie die spez. Drehung und die Analyse von I stehen mit den Daten des seit einiger Zeit bekannten, durch Hydrolyse aus Neomycin C erhaltenen Neosamin C völlig im Einklang⁴. Es erscheint die Annahme berechtigt, daß das Neosamin C die D-Glucosekonfiguration besitzt.

Eingegangen am 16. August 1960 [Z 965]

¹) H. Weidmann u. H. K. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — ²) ebenda, im Druck. — ³) K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 [1955]. — ⁴) K. L. Rinehart, P. W. K. Woo, A. D. Argoudelis u. A. M. Giesbrecht, J. Amer. chem. Soc. 80, 6463 [1958].

Zur Tautomerie der 2.5-Diensäuren

Von Dr. G. P. CHIUSOLI

Istituto di Ricerche G. Donagani der Società Montecatini, Novara

Die Isomerisierung der 2-cis-5-trans-Diensäuren R-CH=CH-CH₂-CH=C(H)-COOH (R = Alkylrest)¹ wurde bei milden alkalischen Bedingungen (Alkali bei Raumtemperatur, Amidbildung aus Estern) untersucht. Es wurde beobachtet, daß man anfangs die tautomeren 3.5-Diensäuren (vermutlich trans-trans) erhält. Sie geben Addukte mit Maleinsäureanhydrid. Die 2.4-Formen erhält man, meistens zusammen mit den 3.5-Formen, bei schärferen Reaktionsbedingungen; die 2-trans-5-trans-Formen scheinen zu Gunsten der 3.5-Formen zurückgedrängt zu werden. Man bekommt so aus R-CH=CH-CH₂-CH=C(H)-COOH sowohl R-CH=CH-CH=CH-CH₂COOH als auch R-CH₂-CH=CH-CH=C(H)-COOH.

Der Methylester der Hexadien-2.5-säure-1 (Kp₃₄ 63–66 °C) gibt mit 30% Ammoniak bei Raumtemperatur das Amid der Hexadien-3.5-säure-1 (Fp 101–102 °C), und aus diesem entsteht mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff der Methylester (Kp₂₀ 55–57 °C, Maleinsäureanhydrid-Addukt Fp 97–99 °C). Sorbinsäure entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Die Octadiensäure, die man mit Alkali bei Raumtemperatur aus Octadien-2.5-disäure-1.8 (Fp 85–86 °C) erhält, ist mit derjenigen Octadien-3.5-disäure-1.8 (Fp 190 °C), die nach Kuhn und Grundmann erhalten wird², identisch. Die 2.4-Diensäure (Fp 222–225 °C) entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Aus dem Methylester der Heptadien-2.5-säure-1 (Kp₂₀ 72–75 °C) gewinnt man, auch bei warmer alkalischer Verseifung mit 20% NaOH, die 3.5-Diensäure (Fp 55 °C aus Petroläther; Amid Fp 138–139 °C, Methylester Kp₂₀ 81–84 °C, Maleinsäureanhydrid-Addukt des Methylesters Fp 87–89 °C).

Mit konz. KOH erhält man um 200 °C neben Abbauprodukten eine Mischung, die vorwiegend aus 2.4- und 3.5-Diensäuren besteht.

Eingegangen am 8. August 1960 [Z 962]

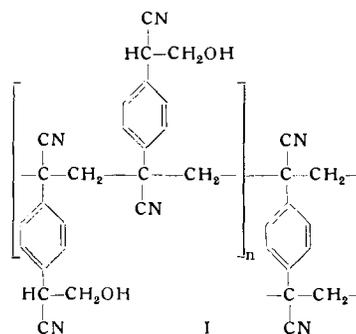
¹) G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 74 [1960]. — ²) R. Kuhn u. C. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1757 [1936].

Bildung linear und räumlich vernetzter makromolekularer Verbindungen durch Umsetzung von Xylylendicyaniden oder Benzylcyanid mit Formaldehyd

Von Dr. W. FUNKE

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Bei der Umsetzung von Xylylendicyanid mit Formaldehyd in Gegenwart von Na-Alkoholat wurden unlösliche, räumlich vernetzte hochmolekulare Stoffe erhalten. Nach Verseifung in heterogenem Medium und oxydativem Abbau konnte Terephthalsäure mit bis zu 70% Ausbeute isoliert werden. Aus der Elementaranalyse und den IR-Spektren sowie durch Modellreaktionen konnte Struktur I nachgewiesen werden.



Durch Variation des Mischungsverhältnisses und der Reaktionsbedingungen läßt sich die Zahl der Vernetzeinheiten und somit die Vernetzungsdichte variieren.

Bei den nicht verseiften Produkten ist der gesamte O-Gehalt auf Methylol-Gruppen zurückzuführen. Die Produkte bleiben auch nach der Verseifung ihrer Nitril-Gruppen unlöslich und besitzen Säurezahlen von 200 bis 300. Sie können als Kationenaustauscher verwendet werden. Ihre Austauschkapazität zeigte nach 5-maliger Regeneration keine Abnahme. Daß die Polyreaktion nicht über das durch H₂O-Abspaltung aus der Methylol-Verbindung entstehende α -Phenylen-1.4-diacrylnitril führt, konnte an der analogen Reak-