

Über die Thixotropie und Rheopexie von Paraffin-Suspensionen.

Von Koichi SATO und Bunichi TAMAMUSHI.

(Eingegangen am 11. October, 1941.)

Die Suspensionen von polaren Teilchen wie Quarzpulver in einem apolaren Medium wie Tetrachlorkohlenstoff verhalten sich bei Vorhandensein von einem polaren Stoff wie Wasser thixotrop, wobei sich die Teilchen in dem Medium, indem sie eine Solvathülle um sich bilden, miteinander agglomerieren. Über diese Vorgänge haben bereits frühere Untersuchungen⁽¹⁾ berichtet.

Es könnte nun möglich sein, dass die Suspensionen von apolaren Teilchen in einem polaren Medium bei Vorhandensein von einem apolaren Stoff ebenfalls die thixotrope Eigenschaft erwerben. Die thixotropen Suspensionen von Myrizylpalmitat (aus Bienenwachs) in Äthylalkohol unter Zusatz von Benzol, die von einem von uns (B.T.) früher untersuchte worden sind, bieten in der Tat ein Beispiel eines solchen Falles.⁽²⁾

Bringt man also je 1 g. Myrizylpalmitat (spezifisches Gewicht 0.802, und Schmelzpunkt 58°C) in Reagenzgläser von Durchmesser 15 mm. mit je 10 ccm. des Gemisches von Alkohol und Benzol in verschiedenen Mengenverhältnissen, indem man das ganze Gemisch einmal auf etwa 60°C erwärmt und dann unter kräftiger Schüttelung rasch abkühlt, so erhält man die Suspensionen, die sich folgenderweise verhalten (Tabelle 1).

Die Suspensionen sind also in gewissen Mengenverhältnissen von Alkohol und Benzol thixotrop, während die Suspensionen mit einer überschüssigen Menge von Alkohol oder Benzol nicht beständig sind.

(1) B. Tamamushi und S. Tomatsu, dieses Bulletin, S. 23.

(2) B. Tamamushi, *Kolloid-Z.*, **76** (1936), 171.

Tabelle 1. Myrizylpalmitat (aus Bienenwachs) in Alkohol-Benzol-Gemischen (1 g. in 10 ccm, 19°C).

| Nr. | Alkohol : Benzol (im Volumprozent) | Mengenverhältnis (Alkohol/Benzol) | Verhalten gleich nach Herstellung |
|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | 0 | 10 | 0 Lösung |
| 2 | 1 | 9 | 0.11 unbeständige Suspension |
| 3 | 2 | 8 | 0.25 unbeständige Suspension |
| 4 | 3 | 7 | 0.44 schäumige unbeständige Suspension |
| 5 | 4 | 6 | 0.66 schäumige unbeständige Suspension |
| 6 | 5 | 5 | 1 thixotrop, Erstarrungszeit: 8 Minut. |
| 7 | 6 | 4 | 1.5 thixotrop, Erstarrungszeit: 8 Minut. |
| 8 | 7 | 3 | 2.3 thixotrop, Erstarrungszeit: 12 Minut. |
| 9 | 8 | 2 | 4 thixotrop, Erstarrungszeit: 45 Minut. |
| 10 | 9 | 1 | 9 unbeständig |
| 11 | 10 | 0 | ∞ unbeständig |

Wir haben nun gefunden, dass sich auch Paraffin, ein typisch apolarer Stoff, in Alkohol unter Zusatz von Benzol ganz ähnlich wie Myrizylpalmitat verhält. Man tut Paraffin (das reine Präparat Merck, Schmelzpunkt 50°C, sp. Gew. 0.86) je 1 g. in Reagenzgläser von Durchmesser 15 mm mit je 10 ccm. von Alkohol-Benzol-Gemisch in verschiedenen Mengenverhältnissen ein. Man erwärmt das Gemisch einmal auf etwa 50°C, wobei sich das Paraffin völlig löst, und kühlt es dann unter kräftigem Schütteln rasch ab. Die auf diese Weise erhaltenen Suspensionen zeigen folgende charakteristische Eigenschaften (Tabelle 2).

Wie man hieraus sieht, sind die Suspensionen bei gewissen Mengenverhältnissen von Alkohol und Benzol deutlich thixotrop; die Erstarrungszeit ist dabei angegeben. Bemerkenswert ist, dass sich diese Suspensionen nicht nur thixotrop, sondern auch rheopektisch verhalten. Die Suspensionen erstarrn nämlich viel schneller, wenn sie nicht stillstehen lässt sondern sie leicht bewegt, indem man den Reagenzglasboden auf den Tisch rythmisch klopft.⁽⁴⁾ Die rheopektische Erstarrungszeit ist auch in der Tabelle angegeben.

Die thixotropen Suspensionen von Myrizylpalmitat in Alkohol-Benzol-Gemischen weisen ebenfalls Rheopexie auf.

Es ist hier noch zu bemerken, dass die thixotrope bzw. rheopektische Eigenschaft dieser Suspensionen zeitabhängig ist, wobei sich die Erstarrungszeit mit der Zeit ändert, einmal sich verkürzt, aber dann verlängert, bis die Suspensionen endlich unbeständig werden.

In den Suspensionen mit überschüssigen Menge von Benzol (Nr. 2, 3, 4, 5) kommt beim Schütteln eine Schäumung zutage, und der dadurch auftretende Schaum verhält sich zuweilen ziehmlich fest, indem er viele kleine Kristallchen von Paraffin enthält.

(3) H. Freundlich u. F. Juliusburger, *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 920.

(4) Vgl. E. A. Hauser u. C. E. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1822.

Tabelle 2. Paraffin in Alkohol-Benzol-Gemischen
(1 g. in 10 ccm, bei 19°C).

| Nr. | Alkohol : Benzol (i. Volumprozent) | Mengenverhältnis (Alkohol/Benzol) | Verhalten | | | | |
|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|--|--|
| | | | gleich nach Herstellung | nach 7 St. | nach 48 St. | | |
| 1 | 0 10 | 0 | Lösung | | | | |
| 2 | 1 9 | 0.11 | schäumige Lösung | | | | |
| 3 | 2 8 | 0.25 | | | | | |
| 4 | 3 7 | 0.44 | | | | | |
| 5 | 4 6 | 0.66 | schäumige unbeständige Suspension | | | | |
| 6 | 5 5 | 1 | 120 Sek. (TEZ *) 5 Sek. (REZ, **) | 10 Sek. (TEZ) 5 Sek. (REZ) | 2 Min (TEZ) | | |
| 7 | 6 4 | 1.5 | 90 Sek. (TEZ) 5 Sek. (REZ) | 10 Sek. (TEZ) 5 Sek. (REZ) | 18 Min (TEZ) | | |
| 8 | 7 3 | 2.3 | 0 Sek. (TEZ) — | 120 Sek. (TEZ) 30 Sek. (REZ) | | | |
| 9 | 8 2 | 4 | 70 Sek. (TEZ) 55 Sek. (REZ) | unbeständig | | | |
| 10 | 9 1 | 9 | | | | | |
| 11 | 10 0 | ∞ | unbeständige Suspension | | | | |

* TEZ: Thixotrope Erstarrungszeit

** REZ: Rheopektische Erstarrungszeit

Die Suspensionen von Paraffin in Gemischen mit überschüssigen Mengen von Alkohol sind auch nicht beständig, indem die Teilchen darin zu dichten Packen sedimentieren. Bei grösseren Konzentrationen von Paraffin sind jedoch die Suspensionen mit überschüssigem Alkohol wieder mehr oder weniger beständig, und zwar werden bei gewissen

Mengenverhältnissen von Paraffin und Flüssigkeit die Suspensionen selbst in reinem Alkohol genügend beständig um die Ganze Masse thixotrop zu festigen, wie folgender Versuch zeigt.

Man giesst eine konzentrierte Benzollösung Paraffins in absoluten Alkohol, filtriert die dabei entstandenen Paraffin-Niederschläge von der Flüssigkeit ab und dann trocknet und pulvsiert man sie fein. Suspendierte man die auf diese Weise hergestellten Paraffinpulver in absolutem Alkohol in verschiedenen Konzentrationen,

Tabelle 3. Paraffin in Alkohol
(1 g. Einwage, bei 19°C).

| Nr. | Alkohol in ccm | Verhalten |
|-----|-------------------|-------------------------|
| 1 | 1.20 | schwer verflüssigt |
| 2 | 1.25 | schwer verflüssigt |
| 3 | 1.30 | schwer verflüssigt |
| 4 | 1.35 | Erstarrungszeit: 5 Sek. |
| 5 | 1.40 | Erstarrungszeit: 5 Sek. |
| 6 | 1.50 | Erstarrungszeit: 5 Sek. |
| 7 | 1.70 | Erstarrungszeit: 5 Sek. |
| 8 | 1.80 | unbeständig |
| 9 | 2.0 | unbeständig |

so erhält man die Suspensionen die in den Reagenzgläsern (von 15 mm Durchmesser) folgende Eigenschaften aufweisen (Tabelle 3).

Die Suspensionen von Paraffin in absolutem Alkohol erweisen sich also in gewissen Konzentrationen (von 40 bis 50%) thixotrop. Ein ganz ähnliches Verhalten ist auch bei Myrizylpalmitat beobachtet worden. Wir haben auch gefunden, dass die Suspensionen von Paraffin in Xylol auch thixotrop sind.

In den oben untersuchten Fällen, handelt es sich allerdings um die anisometrischen—wahrscheinlich plattenförmigen—Teilchen, die sich aneinander anzuhaften streben. Wenn man nun diese Teilchen durch eine rythmische Bewegung zu einer Orientierung—parallel miteinander—veranlasst, so wird die augenblickliche Erstarrung (Rheopexie) auftreten.

Das Anhaften der Teilchen kommt in diesen Fällen wahrscheinlich dadurch zustande, dass zwischen den unpolaren Kohlenstoffketten bei gewisser Orientierung starke van der Waalssche Anziehungskräfte zur Wirkung kommen.

Die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen können genügend gross sein, um die Teilchen auch in reinem polarem Medium (Alkohol) zur thixotropen Masse zu agglomerieren. Die Anziehungskräfte werden jedoch noch stärker, wenn die Teilchen mit einem apolaren Stoff (Benzol) aufgequellt sind und demnach mit dicken Solvathüllen umgeben sind.

Das Alterungsphänomen in den thixotropen Suspensionen könnte der allmählichen Zustandsänderung der Solvathülle zugeschrieben werden.

Mit diesen Ansichten stehen die oben beobachteten Vorgänge im Einklang. Es handelt sich hier also um solche Fälle, wo Quellung und Solvatation der Teilchen im Mechanismus der Thixotropie und der verwandten Erscheinungen eine wichtige Rolle spielen.

Zusammenfassung.

Es wurde demonstriert, dass die Suspensionen von Paraffin in Gemischen von Äthylalkohol und Benzol in gewissen Mengenverhältnissen, ebenso wie die Suspensionen von Myrizylpalmitat aus Bienenwachs, thixotrop und rheopektisch verhalten. Die Suspensionen von Paraffin in reinem Alkohol sind auch thixotrop, jedoch erst bei grösseren Konzentrationen von festem Stoff.

Die eigenartigen Vorgänge in diesen Suspensionen wurden von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet und diskutiert.

Dem Unterrichtsministerium sei gedankt für die Gewährung einer Unterstützung zur Anregung wissenschaftlicher Forschung.

*Nedzu Chemisches Laboratorium, Musashi Hochschule.
Itabashiku, Tokyo.*
