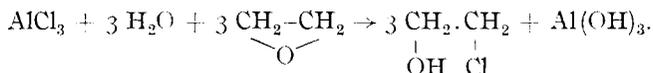


### 391. Walter Ziese: Die Reaktion von Äthylenoxyd mit Lösungen von Erd- und Schwermetallhalogeniden. Ein neuer Weg zur Gewinnung von Solen und reversiblen Gelen von Metalloxydhydraten.

[Aus d. Biolog. Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh., Werk Oppau.]

Metalloxyd-haltige Sole werden bisher überwiegend durch Fällung von Metalloxyden bzw. -hydroxyden aus Salzlösungen und Peptisation der Oxyde hergestellt. Von geringerer Bedeutung ist die bekannte Methode der Dialyse von Salzen ohne vorhergehende Fällung und Peptisation. Eine Reihe von anderen Verfahren hat nur Bedeutung für spezielle Fälle.

Es wurde nun im Äthylenoxyd, das heute ein billiges technisches Produkt ist, ein Reagens gefunden, mit dessen Hilfe bequem kolloide Lösungen oder reversible Gele von metalloxyd-haltigen Verbindungen hergestellt werden können<sup>1)</sup>. Nach der Literatur<sup>2)</sup> ist das Äthylenoxyd imstande, aus Metallhalogenid-Lösungen Metallhydroxyd auszufällen. Daraus war zu vermuten, daß das organische Oxyd mit den Halogeniden ähnlich wie Alkali reagiert. Wir haben nun jedoch — zuerst am Beispiel des Aluminiumchlorids — gefunden, daß eine Fällung von Aluminiumhydroxyd erst dann eintritt, wenn über 90—95 % des Chlorids mit dem Äthylenoxyd in Reaktion getreten sind, wobei das organische Oxyd in Äthylenchlorhydrin übergeht:



Bis zu einer Umsetzung von 90 % des Aluminiumchlorids bleibt das entstandene Aluminiumoxydhydrat in kolloidaler Lösung. Diese erstarrt erst bei weiterer Umsetzung zu einem glasklaren „klingenden“ Gel.

Die Reaktion ist von Interesse, da einerseits das Äthylenoxyd, welches dabei in das Äthylenhalogenhydrin übergeht, an sich keine basischen Eigenschaften besitzt, weil seine wäßrigen Lösungen keine zusätzlichen Hydroxyl-Ionen enthalten<sup>3) 4)</sup>, vergl. a.<sup>5)</sup>, und weil andererseits auch das entstehende Äthylenhalogenhydrin eine nur in verschwindendem Maße dissoziierte Substanz ist.

Ob der Mechanismus des Zersetzungs-Vorganges so zu erklären ist, daß die freie, hydrolytisch aus den Halogeniden abgespaltene Halogenwasserstoffsäure die Ringsprengung des Äthylenoxyds bewirkt, ist deswegen nicht sicher entschieden, weil auch gelöste Alkalihalogenide mit Äthylenoxyd unter Bildung freier Hydroxyl-Ionen reagieren<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> s. a. Dtsch. Reichs-Pat. 582682 bzw. Zusatz-Anmeldungen.

<sup>2)</sup> Walker, B. **34**, 4117 [1901].

<sup>3)</sup> Bredig u. Usoff, Ztschr. Elektrochem. **3**, 116 [1896/1897].

<sup>4)</sup> Bredig, B. **35**, 271 [1902].

<sup>5)</sup> Hantzsch u. Hibbert, B. **40**, 1514 [1907].

<sup>6)</sup> Die Reaktionsfähigkeit der Alkalihalogenide ist gleichzeitig mit uns und unabhängig von uns von Deckert<sup>7)</sup>,<sup>8)</sup> aufgefunden worden. Unsere Versuche wurden im Jahre 1930 (Juli-September) ausgeführt und konnten aus äußeren Gründen bisher nicht veröffentlicht werden (Laborat.-Mittel. Biolaborat. vom 9. Oktober 1930). Der direkte experimentelle Beleg ist von Deckert erst in seiner Veröffentlichung von 1932 gegeben, während der Autor 1930 die Reaktionsfähigkeit auf indirektem Wege schlußfolgert (seine

<sup>7)</sup> Deckert, W., Ztschr. analyt. Chem. **82**, 297 [1930].

<sup>8)</sup> derselbe, Ztschr. angew. Chem. **45**, 559 [1932].

Die Befreiung der kolloidalen Lösungen von den Nebenprodukten der Reaktion kann in einfacher Weise durch Extraktion mit Lösungsmitteln für Äthylenhalogenhydrine oder aber durch Destillation geschehen, wobei im letzteren Falle und bei Benutzung von Äthylenoxyd und Metallchloriden das Äthylenchlorhydrin als mit Wasser konstant siedendes und zuerst übergehendes Gemisch bei 97° abdestilliert.

Eine vollständige Reinigung der Sole ist deswegen sehr erschwert, weil ein kleiner Teil des Äthylenoxyds während seiner Reaktion eine Kondensation bzw. eine Polymerisation erleidet und die dabei gebildeten Stoffe sich adsorptiv an die Teilchen des Sols binden und wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Schwerflüchtigkeit nicht entfernt werden können. Auch ist es nicht in einem Arbeitsgang zu erreichen, alle Chlor-Ionen durch Zusatz von Äthylenoxyd zu entfernen, um ein elektrolyt-freies Sol herzustellen. Mit abnehmendem Gehalt an anorganischem Chlor (weniger als 5% der im Ansatz anfangs vorhandenen Chlor-Menge) nimmt die Stabilität der Sole ab. Sie werden zähflüssig und erstarren gewissermaßen kontinuierlich zu einer Gallerte. Da für unsere Fragestellungen die Herstellung elektrolyt-freier Sole belanglos war, haben wir von einer näheren Untersuchung der Bedingungen abgesehen, unter denen solche gegebenenfalls mit Äthylenoxyd darstellbar sein könnten. Die im experimentellen Teil beschriebenen Sole der Sauerstoffverbindungen des Aluminiums, Chroms, Zirkons, Thoriums können aus diesem Grunde auch als Sole von hochbasischen Salzen aufgefaßt werden. Sie erscheinen deswegen bemerkenswert, weil sie sich ohne Schwierigkeit zu reversiblen Gelen eintrocknen lassen, die beim Anrühren mit Wasser, sogar mit hochprozentigem Alkohol oder Glycerin, wieder beständige Sole ergeben<sup>9)</sup>.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Benutzung äquivalenter Mengen von Metallhalogeniden und Äthylenoxyd fällt überschüssiges Äthylenoxyd die Metalloxydhydrate als Gele<sup>10)</sup> aus, nachdem diese eine Hydrosol-Phase durchlaufen haben. Die Oxyde der 2-wertigen Metalle, wie z. B. Zinkoxyd und Manganoxyd, bilden im Gegensatz zu den Oxyden der 3-wertigen

Arbeit ist im August 1930 der Redaktion der Ztschr. analyt. Chem. zugegangen und kam uns nach Beendigung unserer Versuche zur Kenntnis). Deckert fand ebenso wie wir, daß beim Durchleiten von Äthylenoxyd durch Natriumchlorid-Lösung solche Mengen freier Hydroxyl-Ionen auftreten, daß zugesetzte Indikatoren umschlagen. Wir stellten darüber hinaus die interessante Tatsache fest, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung von Äthylenoxyd und Kohlendioxyd auf Natriumchlorid-Lösung Natriumbicarbonat in fester Form erhalten werden kann, wie aus folgender Arbeitsweise hervorgeht: Eine Lösung von 115 g Kochsalz und 115 g Äthylenoxyd in 500 ccm Wasser wurde 50 Stdn. unter dem Druck von Kohlensäure aus dem Kippischen Apparat geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit waren 35 g Natriumbicarbonat in fester Form abgeschieden. Das Bicarbonat wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge wurde zwecks Entfernung von entstandenem Äthylenchlorhydrin mit Äther extrahiert. Es wurden sodann 50 g Kochsalz in der Lauge neu gelöst und die Lösung wurde wiederum mit Äthylenoxyd und Kohlensäure behandelt, wobei weitere 70 g Bicarbonat wie vorher gewonnen wurden. — Mit dieser Reaktion liegt ein neuer Weg zur Überführung von Alkalihalogeniden in Alkalicarbonat vor.

<sup>9)</sup> Ein auf dieser Basis hergestelltes Aluminiumprodukt hat pharmazeutische Verwendung gefunden.

<sup>10)</sup> Auch hier kann es sich noch um reversible Gele handeln.

Metalle oft nur eine sehr instabile Sol-Phase, da auch dann hier bereits Gele zur Abscheidung kommen, wenn nur geringe Mengen Äthylenoxyd den Ansätzen hinzugefügt werden. Aber auch hier kommt es in den meisten Fällen zu Abscheidungen von äußerst feiner Verteilung, und die gebildeten Gele zeigen, wie die der 3-wertigen Metalle, bei gründlichem Auswaschen große Neigung, sich hochdispers in Wasser zu verteilen.

An den Abscheidungen der Gele von Metalloxydhydraten mittels Äthylenoxyds lassen sich einige kolloidchemische Erscheinungen in recht schöner Weise demonstrieren, so die Phänomene der Synärese, der Dehydratation und des „Klingens“ der Gele.

### Beschreibung der Versuche.

Wird eine verdünnte Aluminiumchlorid-Lösung (vergl. Tabelle 1) beispielsweise mit 30-proz. wäßrigem Äthylenoxyd im Überschuß versetzt, so ist zunächst, je nach der Konzentration der Halogenid-Lösung und der Menge des zugesetzten Äthylenoxyds, äußerlich unter Umständen mehrere Stunden lang keine Veränderung zu beobachten, bis oft erst nach 12 und mehr Stunden, ein deutliches Ansteigen der Viscosität der Lösung erfolgt. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so wird der Ansatz zunehmend zähflüssiger und erstarrt gewöhnlich — je nach der Konzentration der angewandten Reagenzien — im Laufe von 10–120 Min. zu einem glasklaren Gel, an dem einige Zeit nach dem vollständigen Erstarren das „Klingen“ beim Abschlag, besonders bei Benutzung dünnwandiger Reaktionsgefäße, bemerkbar ist. Das Gel klingt auf Anschlag nicht mehr, sobald nach einigen Stunden die Synärese beginnt. Diese zeigt sich durch Entstehen von Rissen in der sonst vollständig klaren Masse an, indem gleichzeitig Wasser austritt und das Gel mehr und mehr zusammenschrumpft. Das Hydroxyd wird allmählich in bekannter Weise milchig weiß und undurchsichtig und nimmt im Reaktionsgefäß im Vergleich zur überstehenden Flüssigkeit schließlich nur noch einen kleinen Raum ein, wenn man genügend verdünnte Aluminiumchlorid-Lösungen verwendet. Das Schrumpfen und Trübwerden bleibt sehr lange aus, wenn man die Konzentration der Halogenid-Lösung erhöht und einen geringeren Überschuß von Äthylenoxyd benutzt. Auch dann bilden sich zwar die Risse der Synärese, aber der Austritt von Wasser erreicht sehr bald sein Ende. Überhaupt keine Abscheidung von Gel tritt, wie erwähnt, ein, wenn äquivalente Mengen oder weniger von Äthylenoxyd zur Halogenid-Lösung gegeben werden.

Die auf S. 1968/9 folgende Tabelle 1 erläutert die Abscheidung von Gelen aus Lösungen von Aluminiumchlorid verschiedener Konzentration. Im Falle der Benutzung von Chrom-, Eisen-, Thorium- und Zinnchlorid erhält man ganz ähnliche Ergebnisse, so daß auf eine nähere Wiedergabe der Einzelbefunde verzichtet werden kann.

Es sei erwähnt, daß ebenso wie Äthylenoxyd auch Propylenoxyd und Epichlorhydrin reagieren, und daß als Reaktions-Medium hier wie auch beim Äthylenoxyd nicht nur Wasser, sondern auch beispielsweise 96-proz. Alkohol benutzt werden kann, falls die wasser-haltigen oder wasser-freien Metallhalogenide, von denen man ausgeht, in diesem Lösungsmittel löslich sind. Als Metallhalogenide können außer den Metallchloriden auch Bromide und Jodide Verwendung finden.

Ta-  
Äthylenoxyd

ccm 12.5-proz. AlCl <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O	ccm H <sub>2</sub> O	ccm 30- proz. Äthy- lenoxyd	Molverh. AlCl <sub>3</sub> zu Ae-O	4 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	10 Stdn.
1	9	10	1:156	dünn- flüssig	dünn- flüssig	dünn- flüssig	dünn- flüssig
2	8	10	1:78	..	..	..	..
3	7	10	1:52	..	..	..	..
4	6	10	1:39	..	..	..	..
5	5	10	1:31	..	..	..	..
6	4	10	1:26	..	..	..	..
7	3	10	1:22	..	..	..	erstarrt
8	2	10	1:19.6	..	..	..	..
9	1	10	1:17.4	schwach- viscos	hoch- viscos	hoch- viscos	..
10	—	10	1:15.7	hoch- viscos	er- starrt	er- starrt	..
10 ccm einer 25-proz. Lsg.	—	10	1:7.8	dünn- flüssig	dünn- flüssig	er- starrt	..

Benutzte Lösungen: 1. Aluminiumchlorid-Lösung: Zu den Versuchen 1—10 eine im Meßkolben auf 400 ccm aufgefüllte Lösung von 50 g Aluminiumchlorid, kryst. „zur Analyse“ (Kahlbaum). Zum Versuch 11 eine auf 200 ccm aufgefüllte Lösung von 50 g desselben Salzes. — 2. Äthylenoxyd: 30 g Äthylenoxyd wurden in etwa 60 ccm Wasser unter Eis-Kühlung eingeleitet. Nach dem Einleiten füllte man im Meßkolben auf 100 ccm auf.

### Beispiele für die Herstellung von kolloidalen Lösungen und reversiblen Gelen.

1) Ausgangsmaterial Aluminiumchlorid: 241.5 g (1 Mol) kryst. AlCl<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O werden in Wasser gelöst. In die im Meßkolben auf 1000 ccm aufgefüllte Flüssigkeit leitet man bei Zimmer-Temperatur 95 % der theoretisch zur Bildung von Aluminiumhydroxyd notwendigen Menge (125.5 g) Äthylenoxyd gasförmig ein. Da sich die Flüssigkeit während des Einleitens erwärmt, kühlt man von Zeit zu Zeit mit Eiswasser. Man verfolgt den Verlauf der Umsetzung durch zeitweise Entnahme von 1-ccm-Proben, in denen man das ionisierte Chlor nach Volhard titriert. Etwa 10 Stdn. nach Beendigung des Einleitens ändern sich die Titrationswerte nicht mehr, und die Reaktion ist beendet. Die Entfernung des im Reaktionsgemisch enthaltenen Äthylenchlorhydrins kann entweder durch Extraktion, z. B. mit Äther, erfolgen oder zweckmäßiger durch Abdestillieren des Chlorhydrins, das mit Wasser ein bei 97° konstant siedendes und zuerst überggehendes Gemisch bildet. Zur vollständigen Entfernung der organischen Substanz ist es notwendig, nach dem Abdestillieren von etwa 400 ccm Flüssigkeit 400 ccm Wasser dem Ansatz zuzugeben und dann von neuem 400 ccm abzudestillieren. Die Zugabe ist sogar möglichst noch ein drittes Mal zu wiederholen.

Der Kolben-Rückstand besteht aus einer, manchmal — besonders bei zu weitgehendem Eindampfen — zähflüssigen, kolloiden Lösung. Man kann

belle I.  
und  $\text{AlCl}_3$ -Lösung.

12 Std.	15 Std.	18 Std.	20 Std.	22 Std.	25 Std.	65 Std.
dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	Alle Gele sind stark dehydratisiert. Das Hydroxyd ist zu weißen, zusammenhängenden Massen zusammengeschrumpft  synäretische Risse, sonst klar durchsichtig
„	„	„	erstarrt	erstarrt	erstarrt	
„	„	erstarrt	„	„	„	
„	erstarrt	„	„	„	beginnend.	
„	„	„	„	„	Synärese	
erstarrt	„	„	„	„	Synärese	
„	„	„	„	„	$\text{H}_2\text{O}$ -Austritt	
„	„	„	„	„	beginnend.	
„	„	„	„	„	Synärese	
„	„	„	„	„	erstarrt	

die Lösung in einer flachen Schale auf dem Wasserbade eintrocknen und erhält dann eine in kleinere Stücke zerfallene, glasige Masse, die beim Abkühlen sehr lebhaft unter Fortfliegen kleiner Teilchen und unter Knistern in noch kleinere Teilchen zerspringt. Das getrocknete Präparat ist in Wasser, auch in 96-proz. Alkohol und in hochprozentigem Glycerin, löslich.

Analyse von aus Aluminiumchlorid hergestellten Gelen mit verschiedenen Löslichkeits-Eigenschaften: Es wurden durch Anwendung steigender Mengen Äthylenoxyd bei der Herstellung 3 Präparate mit verschiedenem Chlor-Gehalt gewonnen. Das Präparat 1 enthält prozentual die größte Menge nicht umgesetzten Chlors; dann folgten Präparat 2 und 3.

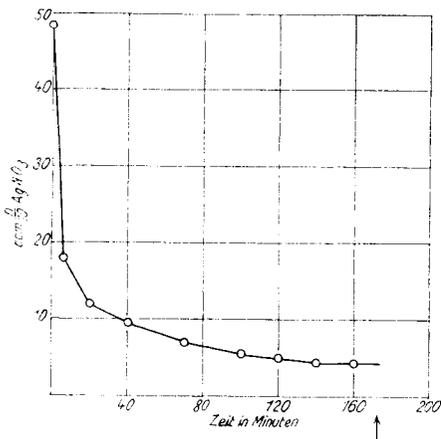
Präparat 1: Weißes Pulver, das sich in der doppelten Gewichtsmenge Wasser schnell zu einer klaren, dünnflüssigen Lösung verteilt. Zur Analyse löst man 5 g des Präparates in Wasser und füllt in einem Meßkolben auf 25 ccm auf; davon benutzt man 2 ccm zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung; gef. 0.1764 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entspr. einem Gesamt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 44.1 %. Der Chlor-Gehalt ergibt sich durch Titration nach Volhard zu 0.0707 g Cl pro 5 ccm, mithin sind etwa 19.30 % des Gesamt- $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{AlCl}_3$  unverändert geblieben. — Präparat 2: Weißes Pulver, das sich in der doppelten Menge Wasser zu einer leicht sirup-artigen Flüssigkeit auflöst. Gef. 0.1853 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entspr. 46.3 % Gesamt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Chlor-Bestimmung nach Volhard zeigt, daß rund 14.7 % des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{AlCl}_3$  nicht umgesetzt worden sind. — Präparat 3: Weißes Pulver, das sich in der doppelten Menge Wasser langsam zu einer salben-artigen, klaren Paste auflöst. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bestimmung ergibt 0.1913 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entspr. 47.9 % Gesamt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Chlor-Bestimmung nach Volhard ergibt, daß annähernd 11.7 % des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  $\text{AlCl}_3$  unverändert geblieben sind.

Äußerlich sind sich alle so gewonnenen Präparate sehr ähnlich. Beim Zerreiben bilden sie weiße, relativ schwere Pulver, die sich mit schwach saurer Reaktion in Wasser lösen.

Wie oben erläutert, kommt es bei Anwendung von mehr als 100 % der zur Umsetzung des Aluminiumchlorids erforderlichen Menge Äthylenoxyd zur Bildung von Aluminiumhydroxyd-Gel. In diesem Falle erstarrt der gesamte Ansatz zu einer glas-

klaren Masse; doch kann auch diese durch Zugabe kleiner Mengen von Salzsäure wieder peptisiert werden, so daß eine Extraktion bzw. Destillation zur Gewinnung von reversiblen Gel auch hier möglich wird. Gibt man nicht genügend Peptisationsmittel hinzu, so erreicht man zwar oft die Überführung des Gels in den Sol-Zustand, aber das gebildete Sol läßt sich nur zu einem irreversiblen Gel eintrocknen. — Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Sols kann außer kryst. Aluminiumchlorid auch basisches Aluminiumchlorid benutzt werden. In diesem Falle kommt eine entsprechend geringere Menge Äthylenoxyd zur Anwendung. Eine Lösung von basischem Aluminiumchlorid stellt man sich zweckmäßig durch Auflösen von gefälltem, noch feuchtem Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid-Lösung unter Kochen am Rückfluß dar

In Figur 1 ist die Beziehung zwischen dem Umsatz einer Aluminiumchlorid-Lösung — gemessen durch die Anzahl  $\text{ccm } n/10$ -Silbernitrat pro  $\text{ccm}$  — und der Reaktions-Dauer graphisch aufgetragen worden. Der Ansatz war, etwas abweichend von dem obigen Beispiel, folgendermaßen ausgeführt worden:



Figur 1. Beziehung zwischen Umsatz und Zeit bei der Reaktion von Äthylenoxyd mit Aluminiumchlorid-Lösung. Der Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt des beginnenden Erstarrens der Reaktionsmischung.

— und der Reaktions-Dauer graphisch aufgetragen worden. Der Ansatz war, etwas abweichend von dem obigen Beispiel, folgendermaßen ausgeführt worden: 125  $\text{ccm}$  einer Aluminiumchlorid-Lösung, die 500 g kryst. Salz im l enthält, wurden mit einer Lösung von 55 g Äthylenoxyd in 55 g eiskaltem Wasser versetzt. Die Aluminiumchlorid-Lösung war auf  $+2^\circ$  vorgekühlt, und die Temperatur wurde nach dem Mischen auf  $28-30^\circ$  gehalten. Sofort nach dem Mischen und nach den markierten Zeiten wurden Proben von 1  $\text{ccm}$  aus dem Reaktionsgemisch entnommen und nach Volhard auf Chlor-Ion titriert.

Aus dem Diagramm geht der anfänglich rasche Verlauf der Reaktion zwischen den Komponenten Äthylenoxyd und Aluminiumchlorid hervor. Die Reaktions-Geschwindigkeit wird dann erheblich kleiner, und die Umsatz-Kurve nähert sich schließlich anscheinend asymptotisch der Abszisse. Da ein erheblicher Überschuß von Äthylenoxyd zur Anwendung kam, tritt nach etwa 165 Min. ein allmähliches Erstarren des Ansatzes ein, wie an der betreffenden Stelle des Diagrammes markiert worden ist.

2) Ausgangsmaterial Chromchlorid: 266.5 g (1 Mol) kryst.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst. In die im Meßkolben auf 1000  $\text{ccm}$  aufgefüllte Flüssigkeit leitet man bei Zimmer-Temperatur in 4 Stufen soviel (etwa 112 g) Äthylenoxyd ein, bis 80% des im Chromchlorid vorhandenen Chlors in die nicht-ionogene Form des Äthylenchlorhydrins übergegangen sind. Ist jede der 4 Teilmengen (zu etwa 28 g) eingeleitet, so wird jedesmal das gebildete Äthylenchlorhydrin durch Abdestillieren von etwa 300  $\text{ccm}$  Flüssigkeit entfernt. Man füllt wieder auf das Anfangsvolumen auf und beginnt mit erneutem Einleiten von Oxyd die nächste Reaktionsstufe. Sind 80% des ursprünglich anorganischen Chlors in organische Bindung übergegangen, wovon man sich durch Titration nach Volhard überzeugt, so

ist die Reaktion abzubrechen, falls man die Abscheidung von irreversiblen Gel oder die Bildung eines Sols, aus dem durch Eintrocknen ein unlösliches Produkt entsteht, vermeiden will. Die vom Äthylenchlorhydrin befreite Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingengt, wobei hoch-basisches Chromchlorid als tief blaugrüne, glänzende, kleinkörnige, glasige Masse zurückbleibt. Zur Herstellung einer Lösung aus dem trocknen Produkt ist es zweckmäßig, die möglichst fein pulverisierte Substanz längere Zeit mit warmem Wasser zu digerieren, wobei keine feste Substanz zurückbleiben darf.

Analyse eines reversiblen, aus Chromchlorid und Äthylenoxyd dargestellten Geles: 5 g des durch Eintrocknen des Sols auf dem Wasserbade erhaltenen Gels werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird im Meßkolben auf 25 ccm aufgefüllt. 2.5 ccm, entspr. 0.5 g Gel, enthalten 0.2525 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Bestimmung durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des ausgefallenen Hydroxyls). Das Gel enthielt also 50.50%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 2.5 ccm, entspr. 0.5 g Gel, enthalten 0.0710 g Chlor (Bestimmung durch Titration nach Volhard), d. h. es liegen also rund 20.10% des Gesamt-chromoxyds als  $\text{CrCl}_3$  vor.

3) Ausgangsmaterial Thoriumchlorid: 374.2 g (1 Mol.)  $\text{ThCl}_4$  werden in Wasser gelöst. In die auf 3 l aufgefüllte Flüssigkeit leitet man, wie beim Chromchlorid, bei Zimmer-Temperatur soviel Äthylenoxyd gasförmig ein, bis 85–87% des im Thoriumchlorid vorhandenen Chlors in die nicht-ionogene Form des Äthylenchlorhydrins übergegangen sind. Auch hier nimmt man das Einleiten zweckmäßig in 3 oder 4 Stufen vor, wobei man jedesmal vom Äthylenchlorhydrin durch Abdestillieren, zweckmäßig unter vermindertem Druck bei 50–60°, befreit. Die zur Umsetzung notwendige Menge Äthylenoxyd beträgt etwa 132 g. Das auf die beim Aluminium- und Chromchlorid geschilderte Weise gewonnene reversible Gel ist dem aus Aluminiumchlorid hergestellten Gel äußerlich sehr ähnlich, abgesehen davon, daß es spezifisch beträchtlich schwerer ist. Es löst sich in Wasser leicht auf, und man kann, je nach der Konzentration der hergestellten kolloidalen Lösungen, dünnflüssige bis zähflüssige, salben-artige Sole herstellen.

Die Bereitung von kolloidalen Lösungen, zum Beispiel aus Zirkonchlorid und Eisenchlorid, geschieht in ganz ähnlicher Weise wie die aus Aluminiumchlorid, Chromchlorid und Thoriumchlorid.

Analyse eines reversiblen, aus Thoriumchlorid dargestellten Geles: 5 g des durch Eintrocknen des Sols auf dem Wasserbade erhaltenen Geles werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird im Meßkolben auf 25 ccm aufgefüllt. 2.5 ccm, entspr. 0.5 g Gel, enthalten 0.4064 g  $\text{ThO}_2$  (Bestimmung als  $\text{ThO}_2$  durch Glühen des mit Ammoniak erhaltenen Niederschlages); das Gel enthält also 81.28%  $\text{ThO}_2$ . — 2.5 ccm, entspr. 0.5 g Gel, enthalten 0.0142 g Chlor-Ion (Bestimmung durch Titration nach Volhard). Es liegen also etwa 6.50% des Gesamt-thoriumdioxides als  $\text{ThCl}_4$  vor.

Beispiel für die Benutzung von Propylenoxyd: 241.5 g (1 Mol) kryst.  $\text{AlCl}_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst; zu der im Meßkolben auf 1000 ccm aufgefüllten Flüssigkeit gibt man bei Zimmer-Temperatur 90–95% der zur Bildung von Aluminiumhydroxyd theoretisch notwendigen Menge (156.6 bis 165.3 g) 1.2-Propylenoxyd in flüssiger Form hinzu. Da sich die Flüssigkeit am Anfang erwärmt, kühlt man zweckmäßig von Zeit zu Zeit mit Eiswasser ab. Man läßt 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen und extrahiert sodann den Gesamtansatz erschöpfend mit Äther. Aus der ätherischen Lösung kann Propylenchlorhydrin gewonnen werden. Die wäßrige Lösung läßt sich entweder als solche verwenden oder auf reversibles Gel verarbeiten. Zu diesem

Zweck dampft man in einer flachen Schale zur Trockne ein. Der glasige Rückstand verhält sich ebenso wie ein unter Benutzung von Äthylenoxyd hergestelltes Präparat.

Beispiel für die Benutzung von Aluminiumbromid: 266.9 g (1 Mol) käufliches, wasser-freies  $\text{AlBr}_3$  trägt man langsam in Eiswasser ein. Die Lösung füllt man im Meßkolben auf 2000 ccm auf und leitet nach dem Abfiltrieren einer geringen Trübung 95 % der theoretisch notwendigen Menge (125.5 g) Äthylenoxyd unter Kühlung ein. Nach 1-tägigem Stehen der Lösung zieht man diese erschöpfend mit Äther aus und verarbeitet die extrahierte Flüssigkeit in mehrfach geschildeter Weise auf ein reversibles Gel.

Beispiel für die Benutzung von Epichlorhydrin: 24.16 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) kryst.  $\text{AlCl}_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  werden in Wasser gelöst. Zu der auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllten Flüssigkeit gibt man 95 % (= 26.5 g) der zum Umsatz theoretisch notwendigen Menge Epichlorhydrin. Man erwärmt in einem Jenaer Rundkolben mehrere Stunden unter Rühren auf dem Wasserbade und trennt dann — nach Abkühlen auf Zimmer-Temperatur — geringe Mengen etwa nicht umgesetztes Epichlorhydrins im Scheidetrichter ab. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit Äther extrahiert und nach Entfernung von etwas im Sol gelöstem Äther auf dem Wasserbade in flacher Schale eingengt, wobei ein reversibles Gel zurückbleibt.

Beispiel für die Benutzung eines zweiwertigen Schwermetalls: 20 g wasser-freies Zinkchlorid<sup>11)</sup> werden in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt; dann werden 1, 2, 3 usw. ccm davon mit Wasser auf 10 ccm ergänzt und mit je 10 ccm 30-proz. wäßrigem Äthylenoxyd versetzt. Nach etwa 5 Min. trüben sich alle Ansätze. Es wird eine kurze kolloidale Phase überschritten, bis eine Suspension entsteht. Am besten ist die kolloidale Übergangs-Phase bei den konz. Zinkchlorid-Lösungen zu beobachten. In der Zinkchlorid-Ausgangslösung ist nach dem Umsatz mit Äthylenoxyd deutlich ein Schlieren-Effekt zu bemerken. Durch Zusatz von Schutzkolloiden, wie Gummi arabicum, kann die Stabilität der Sole erhöht werden.

Bei der Herstellung der bisher beschriebenen kolloidalen Lösungen wurden einheitliche Salze verwendet. Es ist jedoch auch möglich, Gemische von Salzen, z. B. von Aluminium- und Eisenchlorid, der Einwirkung von Äthylenoxyd zu unterwerfen. Dabei erhält man Sole bzw. — nach dem Eintrocknen der letzteren — reversible Gele von Gemischen aus metalloxydhaltigen Verbindungen. Oft wirkt bei den so gewonnenen Solen die eine Komponente des Systems als Schutzkolloid bzw. Peptisationsmittel der anderen.

<sup>11)</sup> Über das Verhalten des Kupferchlorids vergl. die in Anmerk. 1) zitierte Patentschrift.