

Diskussion der pharmakologischen Untersuchungsergebnisse. Von den hergestellten Benzol-4-sulfonsäure-piperididen übt kein Präparat eine stärkere analgetische Wirkung aus als Pyramidon. Die drei wirksamsten Produkte sind die 1-Methoxy-, die 1-n-Propoxy- und die 1-Isoamyloxy-Verbindung. Alle drei sind ungefähr gleich stark wirksam wie Pyramidon, wobei die beiden letzteren eine grosse Latenz aufweisen. Die 1-Methoxy-Verbindung zeigt aber eine 4–5mal geringere Toxizität als Pyramidon.

#### Zusammenfassung.

Es wurden 16 1-substituierte Benzol-4-sulfonsäure-piperidide hergestellt, von denen drei, die Methoxy-, n-Propoxy- und Isoamyloxy-Verbindung, eine analgetische Wirkung aufweisen. Die Methoxy-Verbindung ist ungefähr gleich stark analgetisch wie Pyramidon, aber 4–5mal weniger toxisch. Unsere Erfahrungen bestätigen, dass der Piperidinring in 4-Stellung nicht mit einer Phenylgruppe substituiert sein muss, um eine analgetische Wirkung herbeizuführen. Ausserdem beschreiben wir verschiedene Derivate ohne basische Stickstoffgruppe, welche trotzdem gute analgetische Eigenschaften besitzen.

Pharmazeutisches Institut  
der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

## 191. Über das Mahlen von Quarzpulvern in Gegenwart organischer Verbindungen

von H. Deuel und R. Gentili.

(27. VII. 56.)

Über die chemische Konstitution von Silikatoberflächen ist wenig Gesichertes bekannt. Mit Hilfe verschiedenster Methoden hat man festgestellt, dass Quarzoberflächen stark gestörte Struktur besitzen<sup>1</sup>). Die Oberflächen scheinen meist reich an Silanolgruppen ( $\equiv \text{SiOH}$ ) zu sein. Aus sterischen Gründen kommt es nicht zu einer Kondensation der Silanol- zu Siloxangruppen. An Quarzoberflächen können Kationen ausgetauscht und polare Molekeln adsorbiert werden<sup>2</sup>). Die reaktionsfähigen Silanolgruppen

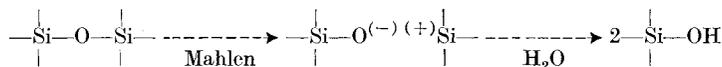
<sup>1</sup>) P. B. Dempster & P. D. Ritchie, *Nature* **169**, 538 (1952); G. Nagelschmidt, R. L. Gordon & O. G. Griffin, *ibid.* **169**, 539 (1952); D. W. Clelland, W. M. Cumming & P. D. Ritchie, *J. appl. Chemistry* **2**, 31 (1952); P. B. Dempster & P. D. Ritchie, *ibid.* **3**, 182 (1953); J. G. Gibb, P. D. Ritchie & J. W. Sharpe, *ibid.* **3**, 213 (1953); O. S. Heavens, *Acta cryst.* **6**, 571 (1953); L. Müller & W. Stöber, in K. W. Jötten, W. Klosterkötter & G. Pfefferkorn, *Die Staublungenerkrankungen*, Bd. 2, S. 160, Darmstadt 1954; P. F. Holt & D. T. King, *J. chem. Soc.* **1955**, 773; W. Willy, *Diss.*, ETH., Zürich 1955; C. Alexanian, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* **242**, 2145 (1956); J. R. Goates & K. Anderson, *Soil Sci.* **81**, 277 (1956).

<sup>2</sup>) J. D. O'Connor & A. S. Buchanan, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 397 (1956); J. R. Rüttner & K. M. Isler, *Schweiz. Med. Wochenschr.* **86**, 63 (1956).

an Silikatoberflächen können auch mit verschiedensten organischen Reagenzien Umsetzungen eingehen<sup>3</sup>). Es werden z. B. mit Alkoholen Oberflächenester ( $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ ) gebildet.

Beim Mahlen von Quarzpulvern in üblichen Kugelmøhlen werden in geringer Menge kolloides Material und amorphe Kieselsäure gebildet<sup>4</sup>). Das Mahlgut besitzt Oberflächen von einigen  $\text{m}^2/\text{g}$ . Der Energieaufwand zur Schaffung neuer Quarzoberflächen ist in Alkohol und Wasser geringer als in Benzol und Hexan<sup>5</sup>). — Mahlen von Tonmineralien<sup>6</sup>), Al-Mg-Silikaten des Glimmertypus, bewirkt parallel zur Verminderung der Teilchengröße eine Zunahme des amorphen Anteils, der Austauschkapazität für Kationen und der Fixierung von  $\text{PO}_4$ -Ionen.

Bei der Zertrümmerung von Silikatkristallen durch Verwitterung<sup>7</sup>) und Mahlen werden Hauptvalenzbindungen gespalten. Nach Weyl<sup>8</sup>) entstehen bei der Aufspaltung von Si-O-Si-Bindungen des Quarzes zunächst reaktionsfähige positive und negative Oberflächenstellen. Diese reagieren leicht mit Wasser unter Bildung von Silanolgruppen:



Es ist anzunehmen, dass die durch mechanische Kräfte neu gebildeten, unabgesättigten Oberflächen nicht nur mit Wasser, sondern allgemein mit ihrer Umgebung reagieren. Es dürften auch mit organischen Verbindungen Umsetzungen erfolgen.

So wurde kürzlich beschrieben<sup>9</sup>), dass beim Mahlen von Silikagel oder Quarz in Gegenwart eines Alkens, z.B. von Styrol, an den neu gebildeten Bruchstellen organische Gruppen fixiert werden. Es sollen an den Oberflächen stabile Si-C-Bindungen entstanden sein. Es kommt auch zur Reaktion an den neu gebildeten, aktiven Oberflächen, wenn diese zunächst durch Mahlen in einer inaktiven Atmosphäre (z. B. in He) gebildet werden und erst anschliessend das Alken zugegeben wird.

<sup>3</sup>) H. Deuel, Ber. deutsch. keram. Ges. **31**, 1 (1954); R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, New York 1955; W. Schräml, Diss., ETH., Zürich 1956; W. Stöber, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).

<sup>4</sup>) V. Lenher, J. Amer. chem. Soc. **43**, 391 (1921); M. L. Jackson & E. Truog, Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **4**, 136 (1939); D. W. Clelland & P. D. Ritchie, J. appl. Chemistry **2**, 42 (1952).

<sup>5</sup>) W. von Engelhardt, Naturwiss. **33**, 195 (1946).

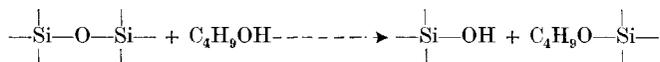
<sup>6</sup>) W. R. Kelley, W. P. Dore & S. M. Brown, Soil Sci. **31**, 25 (1931); K. Endell & P. Vageler, Ber. deutsch. keram. Ges. **13**, 377 (1932); U. Hofmann & B. Bilke, Kolloid-Z. **77**, 238 (1936); W. R. Kelley & H. Jenny, Soil Sci. **41**, 367 (1936); R. R. Stout, Proc. Soil Sci., Soc. Amer. **4**, 177 (1939); A. L. Johnson et al., J. Amer. ceram. Soc. **24**, 196 (1941); **25**, 344 (1942); B. T. Shaw, J. phys. Chemistry **46**, 1033 (1942); W. D. Laws & J. B. Page, Soil Sci. **62**, 319 (1946); A. T. Perkins & R. D. Draggendorf, Proc. Soil Sci. Amer. **15**, 93 (1950).

<sup>7</sup>) L. Wiklander, Ann. Agr. Coll. Sweden **14**, 1 (1946).

<sup>8</sup>) W. A. Weyl, Trans. Soc. Glass Technol. **32**, 247 (1948); J. Amer. ceram. Soc. **32**, 367 (1949); Research **3**, 230 (1950); A New Approach to Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis, State College 1951; in R. Gomer & C. S. Smith (Herausgeber), Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago 1953, S. 147; W. A. Weyl & T. Forland, Ind. Eng. Chemistry **42**, 257 (1950); L. Holzapfel, in K. W. Jötten, W. Klosterkötter & G. Pfefferkorn, Die Staublungenkrankungen, Bd. 2, S. 130, Darmstadt 1954.

<sup>9</sup>) L. M. Arnett, jr., M. F. Bechtold & R. E. Benson, U. S. Pat. 2728732, 1955.

Beim Mahlen von Quarz z. B. in absolutem Butanol kann folgende Reaktion erwartet werden:



Dabei können Oberflächenester oder partiell veresterte Kieselsäuren entstehen. Evtl. muss für diese Reaktionen die Si-O-Si-Bindung nicht bereits gesprengt sein, sondern die Umsetzung erfolgt an mechanisch deformierten, labilen Si-O-Si-Bindungen. Darauf lässt die Reaktionsfähigkeit des instabilen, faserigen  $\text{SiO}_2^{10)}$  und von vorerhitzten Quarzoberflächen<sup>11)</sup> mit Methanol schliessen. In ähnlicher Weise sind durch Zug belastete Makromolekeln bedeutend reaktionsfähiger als unbelastete<sup>12)</sup>.

Zur Prüfung der Frage, ob frisch sich bildende Silikatoberflächen mit organischen Molekeln reagieren können, wurden zahlreiche Mahlungen von Quarzsand in Gegenwart von Methanol, Butanol, Benzol und Äther vorgenommen. Dabei wurden die Art der Kugelmühle, die Art und Grösse der Kugeln, die Mahldauer und die Drehzahl variiert. Im folgenden soll nur ein Versuch, bei dem die Bedingungen für eine Reaktion besonders günstig gewesen zu sein scheinen, beschrieben werden. Durch die Mahlung in Butanol wurde ein etwas organophiles und hydrophobes Pulver erhalten. Der C-Gehalt betrug 0,09 bis 0,12% im Ausgangs Quarz, 0,78% im gesamten Mahlgut und 1,90% in der Fraktion des Mahlgutes mit Durchmessern unter 2  $\mu$ .

Es wurden eine evakuierbare Stahlkugelmühle der *Technischen Stelle Holderbank* und Manganstahlkugeln verwendet. Der Quarzsand wurde zunächst zur Vernichtung organischer Verunreinigungen 14 Std. auf 700° erhitzt. 500 g dieses Quarzsandes wurden mit 8 kg Stahlkugeln in die Mühle gegeben und ca. 17 Std. auf 0,001 mm Hg evakuiert. Dann wurden 400 cm<sup>3</sup> abs. n-Butanol durch ein Rohr in die evakuierte Mühle eingeleitet. Darauf wurde bei 80 U./Min. 6 Std. unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gemahlen. Jetzt wurde das Butanol durch Absaugen mit einer Hochvakuumpumpe entfernt. Das Mahlgut wurde sofort in Flaschen abgefüllt. Zur Gewinnung einer Quarzfraktion mit Durchmessern unter 2  $\mu$  wurde ein Teil des Mahlgutes unter Luftabschluss in abs. Butanol sedimentieren gelassen. Zur Vorbereitung für die Mikroanalyse wurde das Material bei 90° über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

Diese Untersuchungen lassen bis jetzt noch keine eingehendere Diskussion über die sich beim Mahlen abspielenden Reaktionen zu.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim (Ruhr), ausgeführt. Den Herren Dr. *F. Becker* und Dr. *W. Schrämli*, Technische Stelle Holderbank, Holderbank (Aargau), sind wir für die Durchführung einer grösseren Anzahl von Mahlungen zu sehr grossem Dank verpflichtet. Die vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten* des Bundes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

<sup>10)</sup> *A. Weiss & A. Weiss*, in Silizium-Schwefel-Phosphate, Weinheim 1955, S. 41.

<sup>11)</sup> *W. Stöber*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).

<sup>12)</sup> *W. Kuhn & B. Hargitay*, Experientia **7**, 1 (1951); *J. Le Bas, P. Compagnon & A. Delalande*, C. r. hebd. séances Acad. Sci. **241**, 61 (1955).

## SUMMARY.

From a theoretical point of view it can be expected that by grinding silicates in the presence of organic reagents a chemical reaction takes place between the newly formed surfaces and the organic molecules. Preliminary experiments on grinding of quartz powder in butanol seem to confirm these theoretical considerations.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 192. Die Komplexe der Seltenen Erdkationen und die Gadoliniumecke

von G. Schwarzenbach und R. Gut

(27. VII. 56.)

Bei Komplex- und Fällungsreaktionen der Lanthaniden in wässriger Lösung fungieren stets nur Sauerstoff oder Fluor als Ligandatome (d. h. Atome, mit denen das Metallkation direkt verbunden ist) der dreiwertigen Kationen der Seltenen Erden SE (III). Dieses Merkmal haben diese gemeinsam mit allen typischen A-Metallen, d. h. den Kationen mit Edelgaskonfiguration. Die leichten Seltenen Erden erinnern z. B. stark an die Erdalkalien, und die schwereren gleichen dem Scandium und Aluminium. Das Yttrium, obschon einer vorhergehenden Periode angehörend, unterscheidet sich in seinem Verhalten in keiner Weise von einem richtigen Lanthanidenmetall. Demgegenüber sind die Eigenschaften von B-Metallen ganz andersartig. So bevorzugen z. B. die dreiwertigen Kationen  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$  die schweren Halogene als Ligandatome vor dem Fluor (Chloro-Bromo-Iodokomplexe), den Schwefel vor dem Sauerstoff (schwerlösliche Sulfide und Thio-komplexe) und können auch Ammin- und Cyanokomplexe bilden (N und C als Ligandatome).

Meistens handelt es sich bei diesen Reaktionen der SE um die Bildung von Fällungen, die als polynukleare Komplexe angesprochen werden können, wie z. B. die schwerlöslichen Fluoride, Hydroxyde, Carbonate, Oxalate, Phosphate usw. Nur in wenigen Fällen kann man mit einem Überschuss des Fällungsmittels zu einfachen mononuklearen Komplexen gelangen. So lösen sich die schwerlöslichen SE-Carbonate in einem 10-15fachen Überschuss an Alkalicarbonat<sup>1)</sup> wieder auf und auch bei den Oxalaten ist eine geringe Löslichkeitszunahme in überschüssigem Alkalioxalat festzustellen<sup>2)</sup>. Einkernige Hydroxo-

<sup>1)</sup> D. I. Ryabchikov & E. A. Terentéva, Chem. Abstr. **43**, 4969 (1949).

<sup>2)</sup> C. E. Crouthamel & D. S. Martin jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 569 (1951).