

Zur Frage der mechanochemischen Reaktion von Quarz mit organischen Verbindungen

VON HANS GROHN und ROMANN PAUDERT

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Schwingmahlung von Quarz mit einigen Halogenverbindungen, aliphatischen und aromatischen Alkoholen sowie mit monomerem und polymerem Methacrylsäuremethylester wurden Reaktionsprodukte erhalten, die bis zu 2,9% Kohlenstoff enthalten und deutlich hydrophob sind. Aus UR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß teilweise Bildung von Si—O—C-Bindungen erfolgt ist.

Die von H. DEUEL und R. GENTILI¹⁾ vorgenommenen Untersuchungen über das Vermahlen von Quarzsand in organischen Verbindungen zeigten, daß mit Butanol ein hydrophobes Pulver entsteht, welches 1,9% C gebunden enthält. R. E. BENSON, J. E. CASTLE u. a.²⁾³⁾ machten an Quarzglas, dessen Struktur große Ähnlichkeit mit der des Quarzes aufweist, mit einer Vielzahl von organischen Verbindungen ähnliche Feststellungen. Beide Gruppen von Autoren nehmen an, daß bei einem Bruch des Siliciumdioxidgitters zwangsläufig eine Reihe von SiO₄-Tetraedern zerstört bzw. eine Anzahl Si—O—Si-Bindungen gespalten werden. Die dabei entstehenden Bruchstellen weisen eine gewisse Aktivität gegenüber polaren Molekülen auf, wenn man mit W. A. WEYL⁴⁾⁵⁾ annimmt, daß die bei einem Bruch mit gleichgroßer Wahrscheinlichkeit entstehenden Gruppierungen $\left[\text{Si}\left(\frac{\text{O}}{2}\right)_3\right]^+$ und $\left[\text{Si}\left(\frac{\text{O}}{2}\right)_3\text{O}\right]^-$ sterisch an einer Kombination behindert sind. Nach Untersuchungen von L. HOLZAPFEL u. a.⁶⁻⁸⁾ besitzen frische Quarzoberflächen auch im physikalisch-chemischen Sinne

1) H. DEUEL u. R. GENTILI, *Helv. chim. Acta* **39**, 1586 (1956).

2) R. E. BENSON u. J. E. CASTLE, *J. physic. Chem.* **62**, 840 (1958).

3) L. M. ARNETT, M. F. BECHTOLD u. R. E. BENSON, *A. P.* 2728 732 (1955).

4) W. A. WEYL, *Research* **3**, 230 (1950).

5) W. A. WEYL u. T. FORLAND, *Ind. Engng. Chem.* **42**, 257 (1950).

6) L. HOLZAPFEL, *Kolloid-Z.* **115**, 139 (1949).

7) W. ENGEL u. L. HOLZAPFEL, *Kolloid-Z.* **119**, 160 (1950).

8) J. C. DALE u. E. J. KING, *Arch. ind. Hyg. occupat. Med.* **7**, 484 (1953).

eine wesentlich größere Aktivität, wie sich aus Vergleichen der Adsorptionsfähigkeit an gealtertem und frisch gebrochenem Quarz ergab.

Unsere Untersuchungen über die Schwingmahlreaktionen von Quarz mit einer Auswahl organischer Verbindungen wurden zur Klärung der Frage durchgeführt, ob neben der adsorptiven auch eine chemische Bindung der organischen Komponenten an den Quarzbruchflächen erfolgt. Die verwendeten Halogenverbindungen wurden unter folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

- a) einer ionischen bzw. radikalischen Abspaltung des Halogens (CH_3Cl , CCl_4),
- b) eines großen Polymerisationsvermögens ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) und
- c) eines infolge Nachbarstellung des aromatischen Ringes besonders reaktionsfähigen Halogenatoms ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$).

Die verwendeten Alkohole dienten dem Ziele, die bei einer Veresterung zu erwartenden Si—O—C-Bindungen nachzuweisen. Beim Methacrylsäuremethylester (MME) sollte festgestellt werden, ob bei der Schwingmahlung neben der Bindung auf der Quarzoberfläche²⁾ auch Homopolymere entsteht. Mit Polymethacrylsäuremethylester (PMME) wurde untersucht, ob das mechanochemisch abgebaute Polymere⁹⁻¹⁴⁾ teilweise an Quarz gebunden wird.

Experimentelles

1. Ausgangsmaterialien

Zur Verwendung gelangte Brasilianischer Bergkristall, dessen Körnchen einen mittleren Durchmesser von $\sim 0,30$ mm und einen SiO_2 -Gehalt von 99,6% hatten. Obwohl ein qualitativer Nachweis von oberflächenständigen Hydroxylgruppen nach der von H. KAUTSKY und R. MICHEL¹⁵⁾ beschriebenen Adsorptionsmethode mit einer 0,01-molaren Lösung von Rodamin B negativ verlief, wurden die von W. STÖBER¹⁶⁾ gemachten Erfahrungen über den thermischen Abbau der Oberflächenbelegung insofern berücksichtigt, als das Quarzpulver 5 Stunden und länger in einem Muffelofen bei 700–800° C gehalten wurde.

⁹⁾ N. K. BARAMBOIM, J. physik. Chem. (russ.) **32**, 433 (1958).

¹⁰⁾ N. K. BARAMBOIM, Autorreferat der Dissertation „Der mechanische Abbau hochmolekularer Stoffe“ Moskau 1955 (russ.); Wiss. Arbeiten des Moskauer Technologischen Instituts für Leichtindustrie „Kaganowitsch“, **7**, 53 (1956) (russ.)

¹¹⁾ A. A. BERLIN, Thesen der IX. Konferenz zu allgemeinen Fragen der Chemie und Physik der hochmolekularen Verbindungen, Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss., Moskau 1956, S. 76.

¹²⁾ W. F. WATSON, M. PIKE u. a., J. Polymer Sci. **9**, 229 (1952); **19**, 1 (1956); **20**, 235 (1956); **25**, 1 (1957).

¹³⁾ F. SONNTAG u. E. JENKEL, Kolloid-Z. **135**, 81 (1954).

¹⁴⁾ H. GROHN u. K. BISCHOF, Chem. Techn. **11**, 384 (1959).

¹⁵⁾ H. KAUTSKY u. R. MICHEL, Z. Naturforschg. **7b**, 414 (1952).

¹⁶⁾ W. STÖBER, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).

Unter diesen Bedingungen ist ein weitgehender Übergang der Si—OH-Gruppen in Si—O—Si-Bindungen zu erwarten.

Chlormethyl und Vinylchlorid wurden vor der Verwendung durch konz. H_2SO_4 geleitet, um die noch enthaltenen geringen Wassermengen (0,007% für CH_3Cl laut Lieferbedingungen) zu entfernen.

Die Alkohole wurden frisch destilliert. Als Methacrylsäuremethylester wurde „Pi-acryl MM“, ein vom VEB Stickstoffwerk Piesteritz geliefertes Produkt, mit Hydrochinon als Stabilisator verwendet. Der Polymethacrylsäuremethylester hatte einen K-Wert von 120—130. Das als „Parasyn H“ aus dem VEB Synthesewerk Schwarzhöhe bezogene Paraffin zeigte einen Erstarrungspunkt von 93 °C.

2. Durchführung der Schwingmahlungen

Die Mahlungen wurden auf einer Schwingmühle Modell „Vibratom“ (Siebtechnik G.m.b.H., Mülheim/Ruhr; Umdrehungszahl 1420/min, Amplitude 1,75 mm) und einer vom VEB Zemag Zeitz gebauten Schwingmühle (760 U/min, Amplitude 5 mm) vorgenommen. Die Mahltöpfe und Kugeln verschiedenen Durchmessers bestanden aus Hartporzellan oder Stahl. Die Reaktionen mit Methyl- und Vinylchlorid wurden auf der „Zemag“ in der Weise durchgeführt, daß das Gas durch den Mahltopf mit einer ungefähren Geschwindigkeit von 30 cm^3/min hindurchgeleitet wurde. Alle weiteren Mahlungen wurden auf der „Vibratom“ unter Lampenstickstoff vorgenommen. Die Mahldauern lagen im Bereich von 8—160 Stunden. Die Mengenverhältnisse sind aus Tab. 2 ersichtlich.

3. Aufarbeitung der Mahlprodukte

Zur Entfernung der gasförmigen Mahlpartner wurden die Proben im Vakuumtrockenschrank bei 50—60 °C 3 Stunden lang entgast. Die überschüssigen flüssigen Partner wurden durch Erhitzen im Vakuum und anschließendes Waschen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel bzw. durch Zugabe eines Lösungsmittels zum Mahlprodukt und anschließendes Dekantieren und Zentrifugieren entfernt. Als Lösungsmittel wurden CCl_4 , $CHCl_3$, C_6H_6 und $C_6H_5CH_3$ verwendet. Danach wurden die Proben mit Äther gewaschen und im Trocken- bzw. Vakuumtrockenschrank bis zum Konstantwerden der Kohlenstoffwerte bei 50—60 °C stehengelassen. Bei den Mahlungen mit festen Reaktionspartnern (PMME, Parasyn H) und bei dem während der Mahlung polymerisierenden MME wurde der überschüssige Partner durch Extraktion im Soxhletapparat entfernt. Die Extraktion wurde bis zur Konstanz der Kohlenstoffwerte fortgesetzt.

Versuche, den bei der Mahlung mit Eisenkugeln auftretenden Abrieb zu entfernen, verliefen negativ. Bei dem Auswaschen der Produkte mit 20proz. HNO_3 blieb beim Abrauchen mit HF und H_2SO_4 immer noch ein sichtbarer Niederschlag zurück, der auf Porzellanabrieb zurückzuführen ist. Nach dem Aufnehmen mit HCl konnte durch o-Phenantrolin noch Eisen nachgewiesen werden, das auch durch die Anwendung eines von W. STÖBER¹⁶⁾ vorgeschlagenen Gemisches von 4proz. HF und 10proz. HNO_3 nicht restlos entfernt werden konnte. Der Eisenabrieb wurde deshalb unter der Annahme, daß bei der Verbrennung Fe_2O_3 entsteht, in der Weise berücksichtigt, daß aus den erhaltenen C- und H-Werten und der Ein- und Auswaage jeder Probe das Eisen berechnet und in Abzug gebracht wurde. — Der Porzellanabrieb konnte nur annähernd durch das Aufstellen einer Eichkurve bei der Trockenmahlung von Quarz unter denselben Bedingungen berücksichtigt werden.

Der mittlere Durchmesser der Quarzteilechen lag nach 110 Stunden Mahldauer bei ungefähr 1 μ .

4. Prüfung auf Organophilie

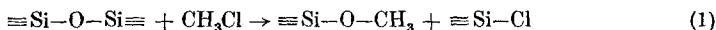
Durch Schütteln einer geringen Menge des Mahlproduktes mit Wasser und Zugabe der gleichen Menge Benzol bzw. Toluol konnte nach abermaligem Schütteln und Stehenlassen aus der Verteilung des Produktes zwischen Wasser und der damit nicht mischbaren organischen Flüssigkeit auf Organophilie geschlossen werden. Da die Mahlproben teilweise bzw. vollständig in die Grenzschicht gingen, muß man den Produkten organophile Eigenschaften zuschreiben.

Eine ganze Reihe von Mahlproben (Butanol, Amylalkohol, MME) waren hydrophob. Beim Schütteln mit Wasser trat erst nach längerem Stehen (24 Stunden und länger) Benetzung ein.

Ergebnisse der Schwingmahlung von Quarz mit organischen Verbindungen

1. Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen

Bei einer Schwingmahlreaktion von Quarz mit Methylchlorid unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß müssen im Falle einer chemischen Reaktion nach der Gl. (1) Si—O—CH₃-Gruppen entstehen, die sich nach F. VIEBÖCK und A. SCHWAPPACH¹⁷⁾ bestimmen lassen.



Bei einer 8-Stunden-Mahlung wurden 0,59% Methoxylgruppen festgestellt. Unter Berücksichtigung des Abriebs kommt man nach 12 Stunden Mahldauer zu einem Wert von annähernd 1% OCH₃. Von einem Nachweis der zu erwartenden Si—Cl-Bindungen mußte Abstand genommen werden, weil während des Mahlprozesses entstehender feinverteilter Eisenabrieb unter Bildung von Eisenchlorid zu reagieren vermag.

Die Produkte der Umsetzung mit Vinylchlorid zeigten selbst nach 60 Stunden Mahldauer nur einen geringen Kohlenstoffgehalt von 0,43%. Dieser im Vergleich zu dem mit MME erhaltenen Mahlprodukt niedrige Wert läßt darauf schließen, daß das Vinylchlorid analog der Gl. (1) esterartig gebunden wird.

Interessant ist die Tatsache, daß bei Mahlungen von Quarz mit Tetrachlorkohlenstoff in Porzellantöpfen mit entsprechenden Kugeln nach dem Auswaschen des CCl₄ mit Äther bei einer Hydrolyse Chlor nachweisbar war. Der hydrolysierbare Anteil ergab, wie mittels potentiometrischer Bestimmungen festgestellt wurde, die in Tab. 1 zusammengestellten Werte. — Neben dem Chlor wird der verbleibende CCl₃-Rest möglicherweise an den Quarz unter Ausbildung einer Si—CCl₃-Gruppierung gebunden sein. Diese Annahme ist durch die Feststellung gerechtfertigt, daß sich nach der Hydrolyse durch einen WURZSCHMITT-Aufschluß eine zusätzliche Chlormenge erfassen ließ.

¹⁷⁾ F. VIEBÖCK u. A. SCHWAPPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818, 3207 (1930).

Bei den Versuchen mit Benzylchlorid wurden bei Mahldauern von 75 Stunden in Porzellantöpfen (unter analogen Bedingungen wie bei den Mahlungen mit Benzylalkohol — vgl. Tab. 2) Produkte erhalten, die

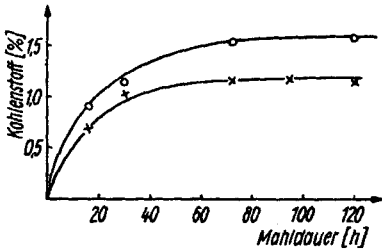


Abb. 1. Kohlenstoffwerte der Mahlungen von Quarz mit polymerem (×) und monomerem Methacrylsäuremethyl-ester (○)

Tabelle 1
Chloridgehalt der Quarz/Tetrachlor-kohlenstoff-Umsetzungen

| Mahldauer in Stunden | mg Chlorid/ g Einwaage | mg Chlorid/ g Einwaage. Abrieb berücksichtigt |
|----------------------|------------------------|---|
| 10 | 2,37 | 2,48 |
| 20 | 3,20 | 3,61 |
| 40 | 3,49 | 4,04 |
| 68 | 4,68 | 6,39 |

1,77% C aufwiesen. Über die im Falle des Benzylchlorids und -alkohols außerdem noch entstehenden Polybenzyle wird später berichtet.

2. Umsetzung mit Alkoholen

Die Bedingungen und die Ergebnisse der Versuche mit n-Butanol, n-Amylalkohol, Benzylalkohol und Cyclohexanol sind in Tab. 2 zusammen-

Tabelle 2
Kohlenstoffwerte der Mahlprodukte von Quarz mit Alkoholen

| Mahl-dauer in Stund. | Partner | Mengen-verhält-nis*) | Kugeln**) | Berücksichtigung des Abriebs | |
|----------------------|---------------|----------------------|-----------|------------------------------|----------|
| | | | | %C***) ohne | %C unter |
| 8 | n-Butanol | 100/30 | St 13 | 0,92 | 1,2 |
| 38 | n-Butanol | 150/30 | St 13 | 1,27 | 1,8 |
| 110 | n-Butanol | 70/100 | St 13 | 1,90 | 2,5 |
| 160 | n-Butanol | 70/100 | St 13 | 2,15 | 2,6 |
| 16 | n-Amylalkohol | 100/100 | St 13 | 1,52 | 1,6 |
| 41 | n-Amylalkohol | 100/100 | St 13 | 2,31 | 2,9 |
| 75 | Benzylalkohol | 100/100 | Po 23 | 0,77 | 1,2 |
| 16 | Cyclohexanol | 100/100 | Po 23 | 1,08 | 1,2 |
| 41 | Cyclohexanol | 100/100 | Po 23 | 1,53 | 1,7 |
| 90 | Cyclohexanol | 100/100 | Po 23 | 1,76 | 2,1 |
| 110 | Cyclohexanol | 100/100 | Po 23 | 1,78 | 2,2 |

*) In g SiO₂/cm³ Partner angegeben.

**) St bzw. Po bedeuten Stahl- bzw. Porzellan-kugeln; die Zahlen die Kugeldurchmesser in mm.

***) Mittelwerte von 6 Bestimmungen, die in der Fehlergrenze von ± 0,15% lagen.

gestellt. Bei den Butanolmahlungen ist trotz der unterschiedlichen Mengenverhältnisse mit zunehmender Mahldauer ein deutliches Ansteigen der Kohlenstoffwerte festzustellen. Eine graphische Darstellung dieser Werte gegen die Mahldauer läßt erkennen, daß eine Annäherung gegen einen Grenzwert eintritt.

3. Umsetzung mit mono- und polymerem Methacrylsäuremethylester

Bei den Mahlungen mit MME wurde festgestellt, daß bei einem Füllverhältnis von 100 g Quarz und 50 cm³ des Esters nach 72 Stunden Mahldauer teilweise Bindung und teilweise Polymerisation eingetreten war. Bei einer Extraktion des pulverförmigen Mahlgutes mit Chloroform oder Toluol wurden ein Rückstand und aus dem Extrakt durch Eindampfen im Vakuum eine schwach gelb gefärbte, durchsichtige, spröde Masse erhalten, die sich als polymerer Methacrylsäuremethylester erwies. Der Anteil des auf der Quarzoberfläche gebundenen Anteils des Monomeren ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Bei den Schwingmahlungen mit PMME ergaben sich unter denselben Bedingungen im Vergleich zum Monomeren niedrigere C-Werte (Abb. 1).

Auch mit Hartparaffin „Parasyn H“ trat eine geringe Reaktion ein. Bei einem Mengenverhältnis von 100 g Quarz auf 10 g Paraffin wurde nach 60 Stunden Mahldauer und erschöpfender Extraktion mit Dioxan ein Produkt mit 0,57% C erhalten.

UR-Spektren der Mahlprodukte

Die Aufnahmen der UR-Spektren wurden mit einem UR-10-Gerät des VEB Carl Zeiss, Jena, in der Weise ausgeführt, daß je 0,002 g der Mahlproben in 0,4 g Kaliumbromid eingepreßt wurden.

Der Vergleich der UR-Aufnahmen der Reaktionsprodukte mit denen des unter analogen Bedingungen zerkleinerten Quarzes (gewählt wurde die gleiche Mahldauer, damit Korngröße und Porzellanabrieb annähernd gleich sind) lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

Die beim kristallinen Quarz im Reflektionsspektrum bei 1179 und 1109 K¹⁸⁻²⁰) auftretenden starken Banden und die von anderen Autoren²¹⁻²²) im Absorptionsspektrum festgestellten Banden bei 775 bis 795 und bei 1040—1220 K sind im Spektrum der untersuchten, mit

¹⁸) COBLENTZ, „Investigations of Infra-red Spectra“, New York 1944.

¹⁹) N. WRIGHT u. J. M. HUNTER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 803 (1947).

²⁰) L. SPALTER, D. C. PRIEST u. C. W. HARRIS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6227 (1955).

²¹) G. A. MONNOT, Mikrochim. Acta (Wien) 446 (1955).

²²) W. D. KELLER u. E. E. PICKETT, Amer. J. Sci. **248**, 264 (1950). W. D. KELLER, J. H. SPOTTS u. L. D. BIGGS, Amer. J. Sci. **250**, 453 (1952).

Porzellanabrieb verunreinigten Probe deutlich sichtbar (Abb. 2). Die im Falle einer Veresterung der Quarzoberfläche zu erwartenden Si—O—C-

bzw. Si—C-Bindungen würden Banden bei 1010–1090 und bei ungefähr 1250 und 800 K^{23–26}) aufweisen, die in einem Gebiet liegen, in dem auch eine starke Absorption durch den Quarz auftritt. Obwohl im Spektrum einer Butanolmahlprobe (Abb. 3) deutliche Unterschiede in der Stärke und Breite der Banden gegenüber denen des Quarzes auftreten, war eine Entscheidung über das Vorhandensein von Si—O—C- bzw. Si—C-Bindungen nur durch Anwendung der Kompensationsmethode möglich. Als Maßstab für die Kompensation wurden die in den Spektren des Quarzes und den Butanolmahlproben auftretenden Banden bei 1450 und 1620 K gewählt. Aus dem Kompensationspektrum einer Butanolprobe (Abb. 4) ist deutlich ersichtlich, daß bei 1080 K eine Bande vorliegt, der man nur eine Si—O—C-Bindung zuordnen kann. Die bei 830 K liegende Bande ist wahrscheinlich

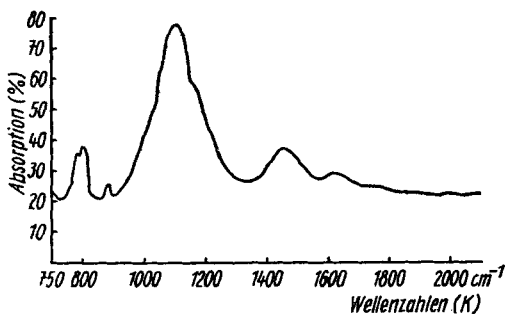


Abb. 2. UR-Spektrum von Quarz

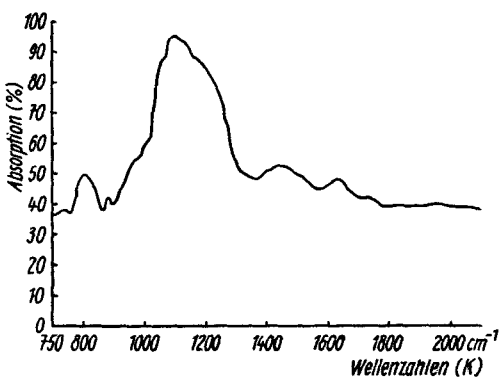


Abb. 3. UR-Spektrum von Quarz/Butanol

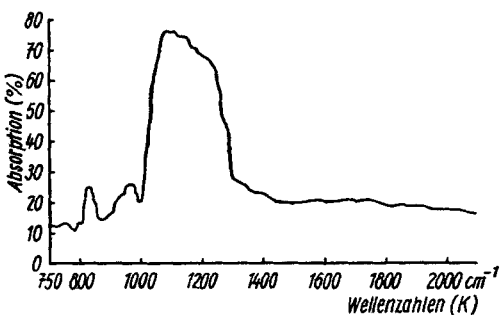


Abb. 4. UR-Spektrum von Quarz/Butanol kompensiert gegen Quarz

²³) R. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

²⁴) R. E. RICHARDS u. H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. London 124 (1949).

²⁵) S. KAYE u. S. TANNENBAUM, J. Org. Chem. 18, 1750 (1953).

²⁶) R. WEST u. E. G. ROCHOW, J. Org. Chem. 18, 303 (1953).

auf eine C—CH₃- und weniger auf eine Si—C-Bindung zurückzuführen²⁷⁾²³⁾²⁸⁾.

Außerdem kann man bei den Butanol- bzw. Amylalkoholmahlproben, infolge des Auftretens starker Absorptionsmaxima bei 3100 bis 3600 K, die auf assoziierte OH-Gruppen²⁹⁻³²⁾ zurückzuführen sind, indirekt auf das Vorliegen einer Veresterungsreaktion schließen. Die bei 2860 und 2930 K vorhandenen Banden sprechen für CH₂- bzw. CH₃-Gruppen. — Auch die im Spektrum der Quarz/Benzylalkoholprobe auftretende starke Absorption zwischen 3370—3600 K ist auf OH-Gruppen zurückzuführen (siehe Tab. 3).

Tabelle 3

Zusammenstellung der in den UR-Spektren einiger Mahlproben auftretenden Maxima

| Mahlprobe | Maxima im Bereich von 2600—4000 K | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|----------------|
| | | | |
| Quarz/Butanol | 2860 | 2930 | 3250—3650 (st) |
| Quarz/Amylalkohol | 2850 | 2930 | 3120—3600 (st) |
| Quarz/Benzylalkohol | — | — | 3370—3600 (st) |
| Quarz/MME | — | — | 3345—3540 (ss) |
| Quarz/PMME | — | — | — |
| Quarz | — | — | — |

Intensität: st = stark, ss = sehr schwach.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Proben mit monomerem und polymerem Methacrylsäuremethylester. Hier ist nur im ersteren Falle eine sehr schwache Andeutung von OH-Gruppen festzustellen. Bemerkenswert ist die sonst gute Übereinstimmung der UR-Spektren der PMME- und MME-Proben.

Diskussion der Ergebnisse

K. W. JÖTTEN und G. PFEFFERKORN³³⁾ zeigten durch elektronenmikroskopische Aufnahmen, daß sich beim mechanischen Schleifen die Quarzoberfläche weitgehend verändert und für Lösungsmittel leichter

²⁷⁾ BRÜGEL, „Einführung in die Ultrarotspektroskopie“, D. Steinkopff, Darmstadt 1954.

²⁸⁾ BARNES, GORE, LIDDEL u. WILLIAMS, „Infrared-Spectroscopy“, Reinhold Publishing Comp., New York 1944 (Bibliographie).

²⁹⁾ H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. London 289 (1947).

³⁰⁾ M. MARGOSHES u. V. A. FASSEL, Analyt. Chemistry **27**, 351 (1955).

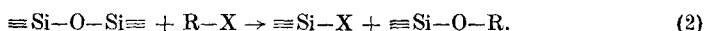
³¹⁾ L. J. TYLER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 770 (1955).

³²⁾ H. A. BENESI u. A. C. JONES, J. physic. Chem. **63**, 179 (1959).

³³⁾ K. W. JÖTTEN u. G. PFEFFERKORN, Arch. f. Hyg. u. Bakt. **137**, 79 (1953).

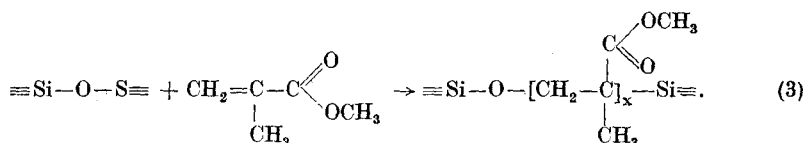
angreifbar wird. Da auch bei stärkeren Ätzungen keine regelmäßigen Strukturen in der obersten Schicht festzustellen waren, nehmen die Autoren an, daß es sich um eine „dünne, stark deformierte Oberflächenschicht“ handelt, die mit der von D. W. CLELLAND u. a.³⁴⁾ indirekt festgestellten amorphen Schicht identisch ist.

Bei den mechanochemischen Vorgängen führt hingegen die Deformierung zur Bildung neuer Bruchflächen, an denen bei Anwesenheit geeigneter Partner chemische Bindung eintritt. Die Umsetzungen mit Methylchlorid, Butanol, Amyl- und Benzylalkohol führen zu einer Veresterung mit den aktiven Bruchstellen nach folgendem Schema:

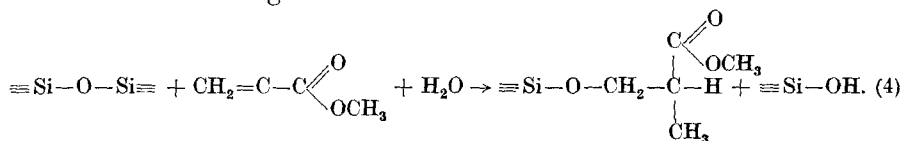


Über die Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff besteht noch keine Klarheit. Eine Entscheidung darüber, ob Si-Cl- bzw. Si-O-Cl-Bindungen entstehen, konnte nicht herbeigeführt werden. Jedoch mögen an dieser Stelle die Untersuchungen von R. K. TAYLOR³⁵⁾ Erwähnung finden, welcher bei 275 °C eine Umsetzung zwischen Silicagel und CCl₄-Dampf vornahm und das dabei entstehende Produkt als Oxychlorid ansah.

Bei der Reaktion mit monomerem Methacrylsäuremethylester lassen die nach WEYL⁴⁾ zu erwartenden Oberflächengruppierungen auf einen Ionenmechanismus schließen. Die anionide Gruppe $[\text{Si}(\frac{\text{O}}{2})_3\text{O}]^-$ wird möglicherweise mit dem MME zu einer Zwischenverbindung reagieren³⁶⁾ 37), bis durch eine kationide Oberflächengruppe Kettenabbruch erfolgt:



Daneben können natürlich Spuren von noch anwesender Feuchtigkeit einen Abbruch in folgender Weise herbeiführen:



³⁴⁾ D. W. CLELLAND, W. M. CUMMING u. P. D. RITCHIE, J. appl. Chem. **2**, 31 (1952).

³⁵⁾ R. K. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2521 (1953).

³⁶⁾ W. HÜCKEL, „Theoretische Grundlagen der Org. Chemie“, 2. Bd., Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1954, S. 638, 645.

³⁷⁾ P. J. FLOXY, „Principles of Polymer Chemistry“, New York 1953, S. 224.

Bei der Schwingmahlung von carbokettigen Polymeren, z. B. PMME, ist normalerweise ein über Makroradikale verlaufender Abbau zu erwarten¹⁴⁾. Dagegen geht der Mahlabbau von heterokettigen Polymeren, z. B. Cellulose und Stärke, in Gegenwart von polaren Verbindungen z. B. Wasser oder Methanol als mechanisch aktivierte Heterolyse vor sich³⁸⁾³⁹⁾. Da der Schwingmahlabbau von Hochpolymeren in Gegenwart von pulverförmigen Feststoffen stark beschleunigt wird⁴⁰⁾, ist damit zu rechnen, daß bei der Mahlung von PMME in Gegenwart von Quarz der mechanische Kettenbruch bevorzugt auf der Oberfläche der Quarzteilchen erfolgt und infolge der dort anwesenden ionischen Zentren als mechanisch aktivierte Heterolyse verläuft.

Zusammenfassung

Die mechanochemische Umsetzung von Quarz mit Methylchlorid führt zur Bildung von Oberflächenestern, die durch Methoxylgruppenbestimmung nachgewiesen werden.

Aliphatische und aromatische Alkohole werden bei der Schwingmahlung von Quarz unter Lampenstickstoff an den entstehenden aktiven Bruchflächen in der Weise gebunden, daß sie durch Extraktion mit Lösungsmitteln und durch Vakuumtrocknung nicht zu entfernen sind. Die chemische Bindung der Alkohole infolge einer Veresterungsreaktion wurde UR-spektroskopisch nachgewiesen. Mittels der Kompensationsmethode konnte das Vorliegen von Si—O—C-Bindungen festgestellt werden.

Bei Verwendung von Methacrylsäuremethylester als Mahlpartner wird eine teilweise Bindung an Quarz festgestellt und ein Reaktionsmechanismus hierfür diskutiert. Polymethacrylsäuremethylester unterliegt infolge der auftretenden ionischen Zentren auf der Quarzoberfläche vermutlich einer mechanisch aktivierten Heterolyse.

Abschließend möchten wir Herrn Dr. K. DOERFFEL aus dem Institut für Analytische Chemie der TH für Chemie Leuna-Merseburg für die Aufnahme der UR-Spektren und die Unterstützung bei deren Auswertung herzlich danken.

³⁸⁾ H. GROHN, J. Polymer. Sci. **30**, 551 (1958).

³⁹⁾ H. GROHN u. S. AUGUSTAT, J. Polymer Sci. **29**, 647 (1958).

⁴⁰⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der Hochpolymeren an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1959.