

# Qualitative Lösungsmechanik

## I. Kapillare Wirkung auf Anordnung und Schwund von Schlieren im Glas

Von Dr. phil. habil. HANS JEBSEN-MARWEDEL, Gelsenkirchen

Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung A.-G. in Gelsenkirchen-Rothausen

Untersuchungen über das Verhalten schlieriger Glasflüsse im Hinblick auf die Förderung ihrer Homogenität führten zu grundsätzlichen Erkenntnissen über räumliche Vorgänge, die dem Lösen vorangehen. Die hier nur zeichnerisch wiedergegebenen Vorgänge haben sich in ihren Einzelheiten mikroskopisch verfolgen lassen. Bildliche Belege dafür finden sich in dem angezogenen Schrifttum.

### Mischung von Flüssigkeiten

Als Merkmal einer sich vollziehenden Mischung von lösaren Flüssigkeiten entstehen nicht selten „Schlieren“. Das sind vorübergehend optisch wirkende ungleichmäßige Raumteile meist länglicher Gestalt, die in der bizarren Form ihres Auftretens zwar den Eindruck zufälliger Gebilde erwecken, aber dem wirklichen Lösungsvorgang, wenn auch noch so kurzlebig, als mechanische Verteilungsform vorausgehen.

An der Glasschmelze vollziehen sich alle Vorgänge mit einer für die Beobachtung günstigen, außergewöhnlichen Trägheit. Normalerweise werden weder chemische noch physikalische Gleichgewichte an der Schmelze erzielt, sondern alle Zustände, also auch die Inhomogenität, in beliebigen Stufen eingefroren. Dem gleichen Umstand verdanken die Gläser ihre Entstehung als „unterkühlte Flüssigkeiten“. Infolgedessen führt auch der Mischprozeß unterschiedlicher Raumteile in der Glasschmelze zu einem Dauerzustand, dessen Gestaltung von den Vorgängen im Augenblick der Entstehung abhängig ist. Die innere Reibung entspricht der Zeitlupe, die uns erkennen läßt, in welcher Form sich die Molekularkräfte betätigen, bevor sie zu einer Durchdringung unterschiedlicher Raumteile gelangen.

### Glasschmelzen als stereometrisch geordnetes Zeitlupe-Modell

#### Einstoff-System

Um eine Übersicht über die scheinbar ungeordneten Verhältnisse zu gewinnen, braucht man nur eine systematische Ordnung zu schaffen<sup>1)</sup>. Diese Möglichkeiten bieten Glasschmelzen dadurch, daß man sie zuvor in die Form von kleinen Kugeln (2,5 mm Durchmesser) überführt, wozu ihnen ihre Oberflächenspannung verhilft. Diese Kugeln bleiben physikalisch „Flüssigkeit“. Wenn sie, in einer einzelnen Schicht nebeneinander ausgebreitet, durch Erhitzen auf einer Platinpfanne weich werden, schmiegen sie sich aneinander. Die sichtbar bleibenden Grenzflächen halten sich gegenseitig die Waage. Es bildet sich eine hexagonale Fachwerkstruktur aus, Bild 1<sup>2)</sup>.

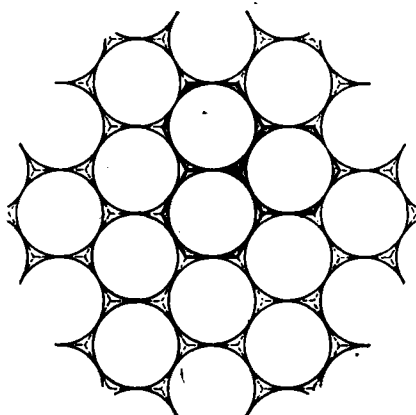


Bild 1  
Kugelförmige Raumteile einer Schmelzflüssigkeit (Glas) schmiegen sich zu hexagonalen Waben aneinander

#### Zweistoff-System

##### Anordnung in der Ebene (Vorversuche)

Bringt man zwei ineinander lösare Glastropfen A und B zu gleichen Teilen auf einer indifferenten Unterlage (Platin) in Berührung und läßt sie zu einem Fladen ausfließen, so wird die Hälfte mit den größeren Kohäsionskräften B infolge der Ober-

flächenspannung eine konvexe Krümmung annehmen; sie reißt dabei die mit ihr verkuppelte Flüssigkeit A mit der geringeren Oberflächenenergie mit und zwingt sie aus Gründen der Adhäsion, sich ihr konkav anzupassen: Es entsteht eine gekrümmte Grenzfläche, als deren Folge A<sub>1</sub> eine spezifisch größere Oberfläche aufweist als B, Bild 2. Wird A jetzt durch einen geeigneten Zusatz (bei Gläsern z. B. durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit wachsender Oberflächenspannung ausgestattet, so streckt sich die Grenzfläche und kehrt sich

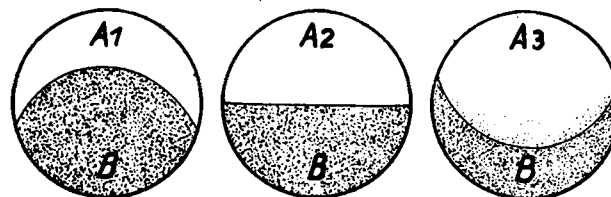


Bild 2 bis 4

Umkehrung der Grenzflächenkrümmung eines Glases B. Gläser A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> mit steigender Oberflächenspannung; erzielt durch schmelzflüssige Verkuppelung der Paare auf indifferenten Unterlage (Platinpfanne)

schließlich um, Bild 3 und 4<sup>3)</sup>. Die Krümmung der Grenzfläche wird also von Molekularkräften bestimmt.

##### Anordnung im Raum

Schon innerhalb der gleichen Flüssigkeit werden diejenigen Moleküle durch Molekularkräfte zum Abwandern an die Oberfläche veranlaßt, deren Bindung im Innern nicht stark genug ist, um sich diesen Kräften zu widersetzen; sie werden an die Oberfläche „gequetscht“<sup>4)</sup>. Dazu gehören beim Glase z. B. die Alkalien; W. Weyl<sup>5)</sup> führt einen Teil der Besonderheiten von Glasoberflächen auf Vorgänge dieser Art zurück. Es findet eine gewisse Entmischung statt.

Der Tropfen: Berühren sich zwei Flüssigkeiten, ohne sich sofort zu lösen, so wird diejenige mit den stärkeren Molekularkräften B nach innen streben und diejenige mit der kleineren Oberflächenspannung A veranlassen, nach außen zu gehen, Bild 5 und 6. Letztere tut das nicht aus eigenem Antrieb, denn für sich allein würde sie eine Raumform mit spezifisch kleinerer Oberfläche annehmen. Sie wird vielmehr durch die Substanz mit der größeren Oberflächenspannung aus dem Innern verdrängt, aber an der Peripherie festgehalten.

„Kapillaraktivität“ und „-passivität“: Der normalerweise in der Physik mit diesem Verhalten verbundene Begriff einer „Kapillaraktivität“ hält also eigentlich einer kritischen Betrachtung nicht stand. Der als kapillaraktiv bezeichnete Stoff ist in Wirklichkeit der passive: Die formverändernde Verlagerung, die der Stoff dieses Raumteiles erfährt, wird dadurch zu einem Vorspiel des Lösungsvorganges, welches im Stadium der Ausbreitung einer monomolekularen Haut stecken bleibt, wenn beide Flüssigkeiten sich nicht lösen. Es bleibt dann bei schwimmenden Oberflächenlösungen<sup>6)</sup> [Beispiel: Ölsäure<sup>7)</sup>].

<sup>1)</sup> H. Jesen-Marwedel, Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern (Mikrostudie an systematischen Miniaturschmelzen). Glasrechn. Ber. 22 [1943].

<sup>2)</sup> H. Jesen-Marwedel, Der Homogenisierungsvorgang an Glasschmelzen. Diese Ztschr. A. 50, 400 [1937].

<sup>3)</sup> A. Dietzel, Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen, Kolloid-Z. 200, 368 [1942].

<sup>4)</sup> A. W. Weyl, Quelques aspects de la Chimie de la surface du verre, Bull. Instit. Verre, 1, 3; 1 [1946].

<sup>5)</sup> A. Marcelin, Oberflächenlösungen (Zweidimensionale Flüssigkeiten und monomolekulare Schichtungen). Verlag Theod. Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1933.

<sup>6)</sup> Einen Begriff von der bei der Ausbreitung monomolekularer Schichten wirksamen Energie vermittelt das Beispiel von der Ölsäure. 1 Grammöl = 282 g entwickelt bei konstantem Druck von 31 dyn/cm 1400 Meterkilogramm (nach A. Marcelin).

Schlieren: Bestehen aber darüber hinaus Anziehungskräfte der Flüssigkeit B, die ausreichen, um sich die Molekel A einzuverleiben, so tritt unter normalen Flüssigkeiten Lösung ein. Das ist auch bei jedem Flüssigkeitspaar aus Glas der Fall. Aber seine hohe Viskosität hindert die Molekel, sich weiter zu durchdringen. Die Grenzfläche bleibt als Diskontinuum bestehen. Das führt zu unterschiedlichen Raumteilen — „Schlieren“ — nebeneinander, bei normalen Flüssigkeiten als flüchtiges, beim Glase als quasi-stabiles Durchgangsstadium.

### Innere Oberflächen (Grenzflächen) als Diffusionsgrundlage

#### Vorteil hoher spezifischer Oberfläche durch Reckung

Ein Raumteil, der schon im Augenblick der Entstehung durch die geringeren Kohäsionskräfte dazu neigt, eine größere spezifische Oberfläche anzunehmen, wird rascher durch Diffusion in Lösung aufgenommen werden als ein Raumteil, der nicht über diese Eigenschaft verfügt. Man kann sich dies an Bild 7 klarmachen<sup>9)</sup>. Ein strangförmiger Einschnitt (Strömungsfaden) bleibt zunächst durch scharfe Abgrenzung von seiner Umgebung getrennt. Wird er einseitig stark deformiert, so erhöht sich seine spezifische Oberfläche. Neigt er in einer bestimmten Zeit zu einer Beseitigung der Grenzfläche durch Diffusion, so ist im Falle vorangehender Deformation unter Umständen schon Homogenität erzielt, während ohne Deformation noch Schlieren vorliegen. Optische Glasschmelzen werden deshalb gewaltsam gerührt, weil mit einer Verformung der

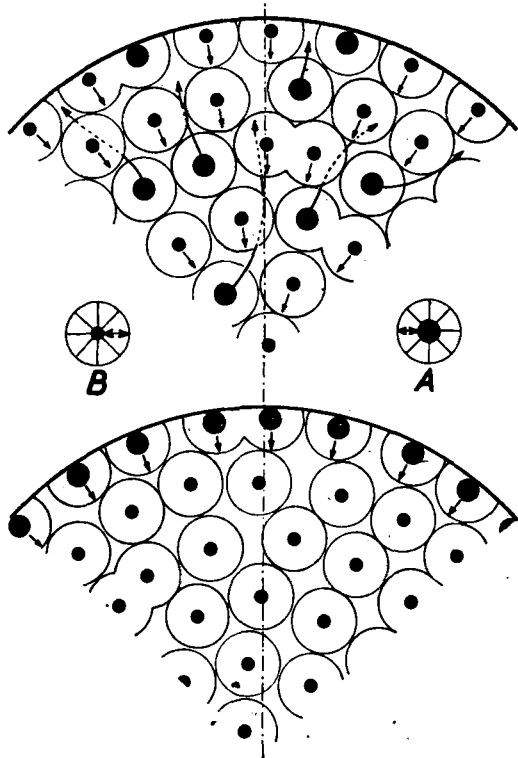


Bild 5 und 6

Schematische Darstellung einer Substanzverlagerung durch Molekularkräfte in einem Kugel-(Tropfen-)Sektor.

Abstand der Kreise von der Molekeloberfläche: Größe der molekularen Wirkung. — Pfeile: Resultierende der überschüssigen Kräfte. Die schwarzen Molekel streben danach, sich im Innern zu sammeln. Sie verdrängen dabei die schraffierten Molekel mit geringeren Molekularkräften an die Oberfläche; von ihnen geht die Oberflächenspannung aus

Schlieren, die sich niemals turbulent zerteilen lassen, eine weitgehende laminare Verteilung verbunden ist. Von dieser Deformation kann man sich unbedenklich vorstellen, daß sie extrem bis zu molekularen Dimensionen vor sich geht. [„Difformation“ nach Wo. Ostwald<sup>10)</sup>].

Ein beträchtlicher Teil der zur Ausformung erforderlichen Arbeitsleistung kann nun auch spontan mit Hilfe der Auswirkung

<sup>9)</sup> H. Jebsen-Marwedel, Schlieren im Glas, Bezeichnung, Erscheinungsform und Wesen glasiger Einschlüsse im Glas, sowie die Bedeutung der Oberflächenspannung für ihr praktisches Verhalten, Sprechsaal Keramik 75, Nr. 29—38 [1942].

<sup>10)</sup> Wo. Ostwald, Über difforme Systeme, Stereometrie und Systematik difformer Systeme, Kolloid-Z. 257 [1931].

<sup>11)</sup> H. Jebsen-Marwedel, Homogenisierung der Glasschmelze als Difformationsvorgang, Kolloid-Z. 9, Nr. 1 [1932].

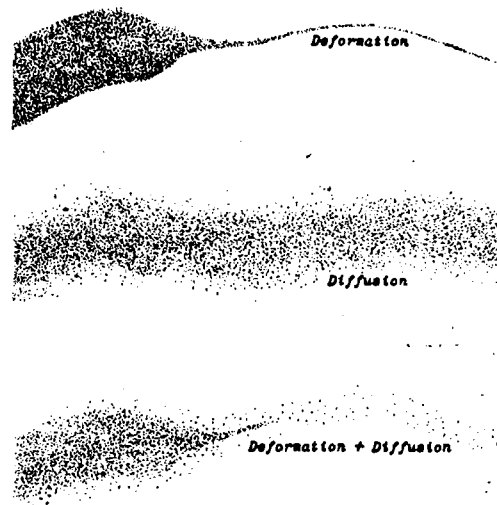


Bild 7

Schlierenschwund durch Deformation (a); Diffusion (b) und Deformation + Diffusion (c); schematisch. — Die Homogenisierung des Glases ist auf beide Vorgänge angewiesen. Der Vorgang b benötigt a, um in der zur Verfügung stehenden Zeit zur Wirkung c zu gelangen.

Nach Sprechsaal Keramik usw. 75, Nr. 29—38 [1942]

von Molekularkräften auf die im Entstehen begriffene Gestaltung der Grenzflächen<sup>11)</sup> aufgebracht werden.

### Räumliche Gestaltung durch Adhäsion (Benetzung und Lösung)

Eine Flüssigkeit A von relativ geringer Oberflächenspannung grenze an eine feste Wand B. Sie krümmt sich in Wandungsnähe entgegen der Schwerkraft aufwärts, Bild 8, und bildet einen spitzen

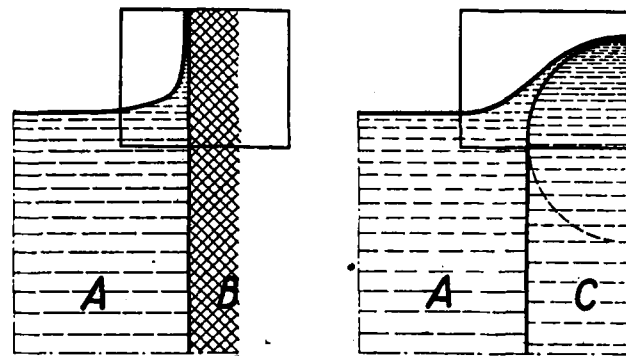


Bild 8 und 9

Bild 8 (links). Konkave Deformation durch Adhäsion einer Flüssigkeit mit geringer Oberflächenspannung A in der Nähe einer benetzten Wand B

Bild 9 (rechts). Die gleiche Deformation gegenüber einem benachbarten Flüssigkeits-Raumteil C mit größerer Oberflächenspannung

Randwinkel. A „kriecht“ über B. In diesem Fall hat es dabei sein Bewenden, denn das Gleichgewicht ist als Zustand geringster freier Energie hergestellt.

Es muß sich aber nicht um eine chemisch indifferente und schon gar nicht um eine feste Substanz handeln. Eine (besonders zähe) Flüssigkeit C mit größeren Molekularkräften würde sich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung kuppelartig wölben, also konvexe Krümmung annehmen. Die andere Flüssigkeit A wird dann die benachbarte durch Deformation mit einer dünnen Haut kapillar überziehen, Bild 9. Dann erst setzt eine gegenseitige Durchdringung ein, die sich als osmotischer Druck senkrecht zur Grenzfläche äußert und als Diffusion auswirkt. Es bleibt daher auch nicht bei der Adhäsion, sondern kommt zur Lösung. Der Lösung geht also eine Art „Benetzung unter Flüssigkeiten“ voraus.

### Konkave Flächenelemente als Folge „negativer Oberflächenspannung“

Aus Bild 2 und 9 ging bereits hervor, daß das räumliche Schicksal des benetzenden Partners durch Kapillarität im umgekehrten Sinne an die Oberfläche des Raumteiles mit der größeren Kohäsion

<sup>12)</sup> Die rechnerische Ableitung ergab, daß durch die Umkehrung der Grenzflächenkrümmung, vgl. Anm. 4, ein Teil der 97fachen Reckung von Schlierensträngen überflüssig gemacht werden kann, die notwendig wäre, um eine ebenso starke Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu erzielen.

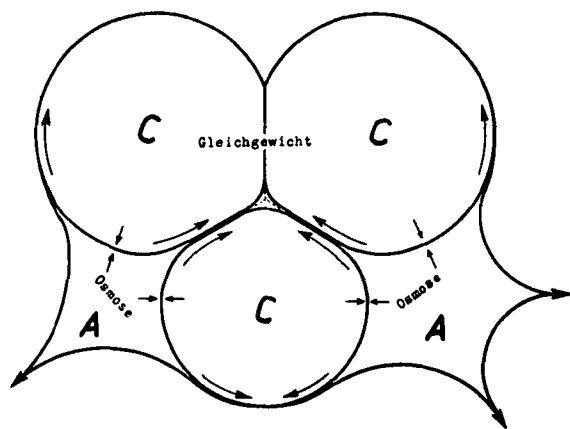


Bild 10

Uneinheitlicher Aufbau einer Glasschmelze mit Raumteilen kleinerer (A) und größerer (C) Oberflächenenergie. A bildet erst Hüllen um C, dann füllt es kapillare Räume zwischen C aus

(und Oberflächenenergie) gekuppelt ist; er schmiegt sich ihm an. Daraus folgt für die noch uneinheitliche, eben erst entstandene, noch in Lösung befindliche Glasmasse eine Anordnung entsprechend Bild 10, die an geordneten Schmelzen aus Kugeln auch als mikroskopischer Befund festgestellt wird. Die Raumteile A mit der geringeren Oberflächenenergie streben der Kapillarität zufolge mehr danach, sich der Nachbarschaft anzulagern und nach jeder Gelegenheit, sich an Grenzflächen entlang auszubreiten, als ihre eigene Gestalt zu wahren. Dieser Vorgang vollzieht sich um so leichter, je geringer die Viskosität ist. Die durch Kapillarität im statu nascendi bedingte spezifische Verteilungsform befindet sich solange nicht im Gleichgewicht, wie noch die Molekeln A mit Hilfe von Osmose und Diffusion durch B verzehrt und vom Massiv des Raumteiles A nachgeliefert werden, dessen Abbau damit begünstigt ist, Bild 11. Wir gelangen also zwangsläufig zu Vorstellungen, die auf dem Gebiet zwischen Kapillarverformung und molekularer Diffusion liegen und damit auf die Dimension von Kolloiden entfallen. Die Molekeln streben zwar nicht auseinander, wie es bei Gasen der Fall ist; dann würde der Raumteil den Zusammenhalt verlieren. Wie ein Gas verhält es sich erst dann, wenn seine Molekeln in das Lösungsmittel eingedrungen sind und sich darin durch Diffusion ausbreiten. Der osmotische Druck mag dazu (senkrecht zur Berührungsfläche) vorhanden sein, aber er kann sich u. U. nicht gegen die innere Reibung durchsetzen. Die Molekeln halten zwar noch zusammen, aber streben eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch Kapillarkräfte zur anliegenden Flüssigkeit B an.

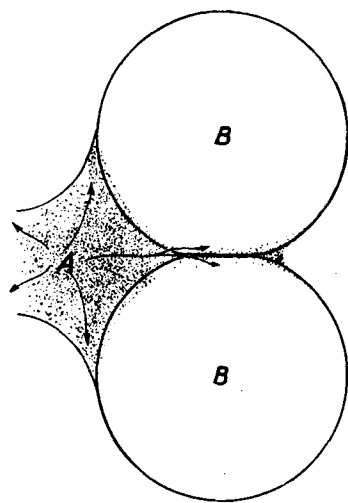


Bild 11

Abbau eines hypozykloid verformten Raumteiles A durch kapillare Diffusion über spezifisch vergrößerte Reaktionsoberfläche

Die Oberflächenenergie ist der Effekt einseitig zentripetal kohärierender Molekel. Wenn es nun Raumteile gibt, deren Oberflächenenergie nicht mehr zentripetal gerichtet ist, so dürfen wir ihnen noch nicht ohne weiteres eine Oberflächenenergie überhaupt absprechen. Wenn die Oberflächenenergie nämlich die treibende Kraft für die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ist, und die fraglichen Raumteile offensichtlich eine Vergrößerung derselben anstreben, dann liegt hier eben eine Umkehrung vor, die sich genau so verhält, als ob wir es mit einer „negativen Oberflächenenergie“ zu tun hätten. Sie ist natürlich eine Fiktion, weil sie von außen bestimmt wird, aber als Folge der Kapillarität in ihren energetischen Auswirkungen ebenso grundsätzlich wie die

„positive“ Oberflächenenergie<sup>13)</sup>. Während diese als stabile Veranlagung auftritt, ist jene von Natur aus instabil und daher bei ausreichender Benetzung nur ein Durchgangsstadium zur Lösung. Der von ihr betroffene, in Wirklichkeit passive Raumteil wird von der Umgebung abgebaut; er ist dem Schwund verfallen, was für die Glasschmelze ein durchaus erwünschter Zustand ist<sup>14)</sup>.

#### Energetische Verhältnisse im Hypozykloid

Es zeigt sich also, daß es sich in den Raumteilen mit der geringeren Oberflächenenergie im Sinne der Kapillarität um die passiven handelt, auf die der Begriff „kapillaraktiv“ schlecht paßt. Sie sind, durch Benetzung an den „kräftigeren“ Partner gekuppelt, dazu verurteilt, sich in Form feinsten Häutchen an sie zu veranlagern, weil ihre Umgebung, die Raumteile B, größere Anziehungskräfte auf sie ausüben als die Molekeln A untereinander. Wenn der Stoff B sich aber den Stoff A senkrecht zur Grenzfläche nicht schnell genug einverleiben kann, bleibt ihm nur übrig, ebenso wie bei der festen Wand, Bild 8, sich mit tangentialen Zugkräften auszuwirken. Er entzieht dem Raumteil A Substanz und setzt dessen In- halt sozusagen unter Sog, Bild 10. Daher das Verhalten, als ob negative Oberflächenenergie vorläge. Die Grenzfläche muß sich einwärts, konkav, wölben; der Raumteil A wird bevorzugt durch Diffusion abgebaut, und zwar so lange, wie noch eine Nachlieferung stattfindet. Wenn die Diffusion langsamer vonstatten geht als der Substanztransport durch Kapillarität, so treten sogar erhebliche Stauwirkungen ein, die sich zentimeterweit erstrecken können, ein potientes Arbeitsvermögen mitbringen und es in Form hydrodynamischer Vorgänge in kinetische Energie umsetzen<sup>15)</sup>. Es ist also durchaus angezeigt, auf die Steuerung der Kriechvorgänge durch Kapillarität hinzuweisen, wie es R. E. Liesegang im Zusammenhang mit Schlieren tat<sup>16)</sup>.

#### Der Fall Öl/Wasser

M. A. Knight<sup>16)</sup> hält zwar der Betrachtung hypozykloider Raumteile und ihrer Bedeutung für die homogenisierende Diffusion den Umstand entgegen, daß sich innerhalb einer Flüssigkeit nur sphärische Einschlüsse einer anderen Flüssigkeit bilden und halten können, gleichgültig, wie die Oberflächenenergie auf beide verteilt sei: Er führt als Argument das Verhalten von Öl in Wasser (und umgekehrt) an und mißt daher — wie es bisher üblich war — der Zähigkeit die ausschließliche Bedeutung für den Verlauf der Homogenisierung bei. Dabei wird aber übersehen, daß bereits im Augenblick der Entstehung der Schmelzflüsse eine Vorformung der Raumteile durch Kapillarität stattfindet, die sich deswegen aufrecht erhält, weil wir es eben nach Bild 11 mit Flüssigkeiten zu tun haben, die sich lösen, und nicht mit Flüssigkeiten, wie bei Öl und Wasser, die sich nicht lösen, sondern nur lose aneinander haften. Infolgedessen werden die vorgeformten Profile zum Anlaß eines bevorzugten Abbaus der Raumteile mit der geringeren

<sup>13)</sup> Die bestechende Anschaulichkeit des Begriffes „negativer Oberflächenenergie“ ergibt sich aus der Überlegung, daß die zur Deformation nötige Arbeitsleistung gar nicht von den Raumteilen selbst ausgeht, sondern von den äußeren Adhäsionskräften der Umgebung, die größer sind als die Kohäsion der Molekel A untereinander. Kräfte, die stärkeren Kräften unterliegen, werden eben negativ, ebenso, wie Vermögenswerte, die per Saldo auf der Debetseite stehen, negativ sind, aber nicht, weil der Besitzer „keine Werte hat“, sondern weil jemand von außen her, z. B. das Finanzamt, mehr fordert, als er besitzt.

Folgende Ableitung, deren Erörterung ich W. v. Engelhardt, Göttingen, danke, führt zu dem gleichen Ergebnis:

In zwei Flüssigkeiten A und B üben die Molekel untereinander eine Anziehung aufeinander aus, wie sie einer Energie  $E_{A/A}$  bzw.  $E_{B/B}$  entspricht, die aufgewendet werden müßte, um sie voneinander zu trennen. Gegenseitig, d. h. im Sinne der Diffusion, bestehen die Energien  $E_{A/B}$  und  $E_{B/A}$ . — Eine positive Grenzflächenenergie besteht, wenn die Verlagerung artgenerer Molekel in den Bereich der artfremden nur unter Arbeitsaufwand möglich ist, also wenn  $E_{A/B} < E_{A/A}$  und  $E_{B/A} < E_{B/B}$ . Die Flüssigkeiten sind nicht mischbar. Wenn aber die Verhältnisse so liegen, daß  $E_{A/B} > E_{A/A}$  und  $E_{B/A} > E_{B/B}$ , so wird Arbeit gewonnen, wenn ein Molekel A in die Grenzfläche A/B oder B in die Grenzfläche B/A gebracht wird; denn die Anziehung der artfremden Molekel ist stärker als die der artigen. Auf die Einheit der noch nicht durch Diffusion verwischten Grenzfläche bezogen, besagt dies, daß eine negative Grenzflächenenergie besteht. Sie muß sich an freien Oberflächen als spontane Ausbreitung mit nachfolgendem Verzehr durch Diffusion betätigen, sobald die durch sie verursachte Substanzverlagerung stärker ist als die durch gegenseitige Durchdringung. Da diese aber momentan einsetzt, ist das ganze System im Gegensatz zu (stabilen) nicht mischbaren Flüssigkeitspaaren instabil und unterliegt einem ständigen Abbau der Substanz mit den geringeren Molekularkräften durch einen regelrechten, von Kapillarkräften gesteuerten Strömungsvorgang, eine „molekulare Hydrodynamik“ (vgl. den Abschnitt „Tiefenwirkung“ dieser Arbeit). Sie konnte inzwischen auch an normalen Flüssigkeitspaaren qualitativ ermittelt und durch Anwendung optischer Schlierenmethoden photographisch festgehalten werden (besondere Veröffentlichung als Qualitative Lösungsmechanik, Teil II, in Vorbereitung).

<sup>14)</sup> Vgl. den Abschnitt „Tiefenwirkung“ dieser Arbeit, ferner Glastechn. Ber. 27, 61 [1943], dort Abb. 8 und 9.

<sup>15)</sup> R. E. Liesegang, Glastechn. Ber. 27, 230 [1943].

<sup>16)</sup> M. A. Knight: Surface tension and Persistence of Cords in Glass, Journ. Am. Cer. Soc. 27, 5, 143 [1944]

Oberflächenspannung, weil der osmotische Diffusionsstrom fortwährend genährt wird vom eigentlichen Schlierenmassiv, bis dieses sich in alle kapillaren Fäden und Filme verausgabt hat; ein Vorgang, der für das Paar Öl/Wasser gar nicht erwartet werden darf, weil keine Voraussetzungen dafür vorliegen.

### Nachhaltigkeit der Kapillarstruktur

#### Gase als dritte Phase (Läuterung)

In jedem schmelzenden Gemengehaufen, besonders wenn er von Scherben durchsetzt ist, begegnen sich, genau wie in der Modellschmelze aus Kugeln, die unterschiedlichen Glasflüsse in gemeinsamer Berührung mit Luft oder Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) als dritter Phase, in deren Bereich sich die Kapillaritätserscheinungen bevorzugt abspielen. Die unterschiedlichen Raumteile gehen also bereits mit einer kapillaritätsbedingten spezifischen Ausformung in die kompakte Glasmasse ein, durch welche die Raumteile A mit der kleineren Oberflächenspannung im Hinblick auf die Homogenisierung im Vorteil sind.

Aber auch innerhalb der Schmelze treten immer wieder die geeigneten Voraussetzungen ein; dann nämlich, wenn die zur Läuterung notwendigen, von carbonat- oder sulfathaltigen Rohstoffen herrührenden Gasblasen in die Schlierenzüge hineingelangen. Abgesehen von der extremen Deformierung, die die Schlieren dadurch im Sinne von Bild 7 erleiden, muß jede Blase nach dem Schema, Bild 12, erneut zum Anlaß einer kapillaren Ausbreitung des Raumteiles mit der geringeren Oberflächenspannung werden, in deren Bereich sich eine Grenzfläche befindet. Tatsächlich sind häufig Blasen anzutreffen, die von einem dünnen Schlierenmantel umgeben sind, der vielleicht auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

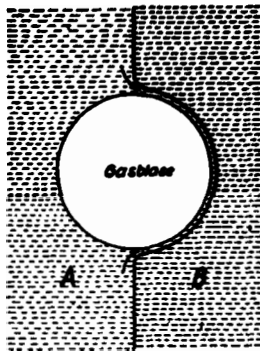


Bild 12  
Kapillare Ausbreitung des Glases mit der geringeren Oberflächenspannung längs der Grenzschicht einer Gasblase als dritter Phase

#### Vielfältigkeit des Vorganges

Bei diesen Kapillarstrukturen handelt es sich um Einzelvorgänge, deren Bedeutung erst in ihrer tausendfachen Wiederholung und ihrer summarischen Wirkung in der Glasschmelze liegt. Außerdem werden solche Raumteile, die durch allseitige Umgebung oder gewaltsame Deformierung daran gehindert sind, eine Form mit spezifisch hoher Oberfläche anzunehmen, im Zuge der trägen Thermosyphonströmung im Schmelzbecken immer einmal in die Nähe der Oberfläche kommen. Hier werden sie aus Gründen der Molekularkräfte nach außen verdrängt, zu einer flachen Haut ausgedehnt und abgebaut.

Der grundsätzliche Unterschied im räumlichen Verhalten der Flüssigkeitspaare mit kleinerer und größerer Oberflächenspannung ließ sich durch folgenden Versuch deutlich machen: Man ordnet

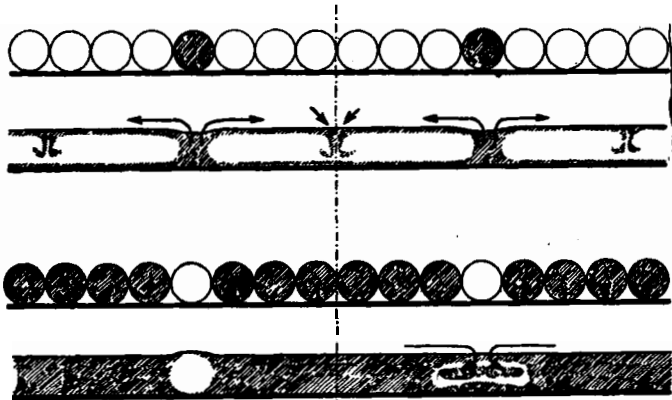


Bild 13 und 14

Schema der Substanzverlagerung innerhalb der Kugelschmelzprobe. Bild 13 (oben). Anordnung des Glases A in B. Bild 14 (unten). Anordnung des Glases B in A. Schraffiert Glas A, nicht schraffiert Glas B

stereometrisch gleichwertige Raumteile (Kugeln eines Glaspaares) so an, daß einmal die Teile mit der kleineren Oberflächenspannung in einer Umgebung mit der größeren, Bild 13, einmal die Teile mit der größeren Oberflächenspannung in einer Umgebung mit der kleineren, Bild 14, zu liegen kommen. In beiden Fällen tritt etwas grundsätzlich Verschiedenes ein. Während in letzterem Fall der Einschluß zunächst praktisch unverändert an seiner Stelle liegen bleibt, weil er sich mit seiner Umgebung physikalisch im Gleichgewicht befindet, wird der Einschluß im ersten Falle spontan abgebaut, indem er sich über die Umgebung ausbreitet. — Bis hierhin entspricht das noch dem Verhalten von Öl auf Wasser, einer „Oberflächenlösung“.

#### Tiefenwirkung durch Aufspaltvorgänge

Irgendwo treffen die sich ausbreitenden Hüllen verschiedener Schlierenzentren aufeinander, und damit tritt das entscheidende Ereignis ein. Im Gegensatz zu solchen Flüssigkeiten mit Haft-, aber keinem Benetzungsvermögen, die sich nicht ineinander lösen (Öl/Wasser), und bei denen es sein Bewenden hat, wenn eine „schwimmend“ geschlossene und an der Stoßnaht von zwei Einflußbereichen sich narbenlos verbindende Haut gebildet wurde, folgen diese dünnen (übrigens keineswegs monomolekularen) Schichten trotz ihrer geringen Dimension (gemessen wurde bei  $1000 \cdot 55 \mu$ ) hydrodynamischen Gesetzmäßigkeiten: Sie stauen sich unter der Wirkung molekularer Zugkräfte und wickeln sich in unendlich zierlichen Strömungsgebilden regelrecht ins Innere der Flüssigkeit mit der größeren Oberflächenspannung ab, Bild 15<sup>1)</sup>. Sie nehmen eine gewaltsame Aufspaltung vor, die sich normalerweise der Wahrnehmung des Auges entzieht, aber für den Vorgang der Vergleichmäßigung ausschlaggebend wird. Diese Aufspaltvorgänge können zum regelrechten Zerfall von Raumteilen mit höherer Oberflächenspannung führen; sie erinnern dann äußerlich lebhaft an die Zellteilung niederer Organismen. In der Summe dieser winzigen Spaltvorgänge hat man einen Schlüssel für die Homogenisierung der Lösung durch Diffusion zu erblicken. Der submikroskopischen Molekelwanderung durch Diffusion geht also unter Umständen eine mikroskopisch wahrnehmbare, auf reine Molekularkräfte zurückführende integrierende Gestaltsänderung der flüssigen Raumteile voraus. Sie bleibt nicht auf die alten Grenzflächen, und schon gar nicht auf solche gegen Gase als dritte Phase beschränkt, sondern bildet durch neue Grenzflächen eine gewaltige Erweiterung der Diffusionsbasis. Sie wird um so be-

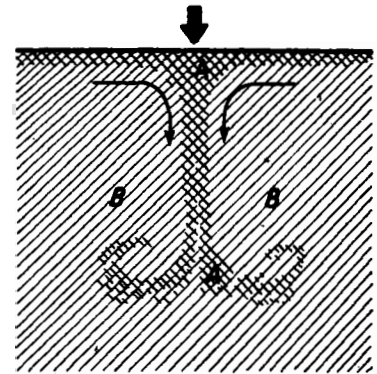
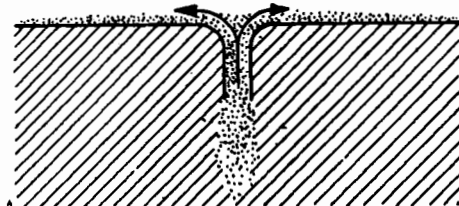


Bild 15

Molekularkräfte verursachen einen Aufspaltvorgang der Grundflüssigkeit, der sich hydrodynamisch abwickelt. Über diese Vergrößerung der spezifischen Oberfläche erfolgt der Abbau durch Diffusion. Nach einer Mikrophotographie Glas-techn. Ber. 22, 3; 60 [1943]

Der submikroskopischen Molekelwanderung durch Diffusion geht also unter Umständen eine mikroskopisch wahrnehmbare, auf reine Molekularkräfte zurückführende integrierende Gestaltsänderung der flüssigen Raumteile voraus. Sie bleibt nicht auf die alten Grenzflächen, und schon gar nicht auf solche gegen Gase als dritte Phase beschränkt, sondern bildet durch neue Grenzflächen eine gewaltige Erweiterung der Diffusionsbasis. Sie wird um so be-



[9.22.16]

Bild 16

Umkehrung des Lösungsvorganges über kapillare Strömungsfäden: Auch ein Entmischungsvorgang kann seinen Ausgang nehmen von übersättigten Grenzflächen (Beispiel Glasgalle  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Der Austritt erfolgt in kapillarer Form an die Oberfläche, die weitere Ausbreitung durch Adhäsion (schematisch)

deutungsvoller, je weniger die Diffusion mit der Substanzverlagerung durch kapillare Kräfte Schritt hält, denn dann treten erst recht durch Stauwirkung die von den Molekularkräften gesteuerten winzigen hydrodynamischen Mischwirkungen in Aktion. Die kapillaren Spaltflächen wirken wie Lampendochte, in die sich der Nachschub ergießt.

Interessant ist, daß auch die Umkehrung des Lösungsvorganges über kapillare Strömungsfäden, die durch molekulare Kräfte verursacht werden, am „Zeitlupenmodell“ Glas nachzuweisen war. Entmischungsvorgänge, wie z. B. die Ausscheidung von Glasgalle, d. h. einem natriumsulfatreichen Salzgemisch, für welches Glas eine sehr beschränkte Lösungsfähigkeit (bis 1%) besitzt, nehmen u. U. ihren Ausgang an übersättigten Grenzflächen, die aus ehemals freien Oberflächen gebildet waren, Bild 16, und breiten sich erst von hier aus durch Adhäsion über die Oberfläche aus.

### Technologische Bedeutung der Grenzflächen

Zwei Flüssigkeiten werden — abgesehen vom Fall der Emulsion — im gesamten Bereich der Chemie zusammengegeben, um sich zu lösen oder miteinander zu reagieren. Sowohl dem Lösungsprozeß als auch den Reaktionen steht die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten als Betätigungsfeld zur Verfügung. Je größer es ausfällt, desto rascher und intensiver wickeln sich beide ab. Die

Grenzflächen, so kurzlebig sie auch bestehen mögen, sind daher das ausschließliche Entstehungsgebiet und der bevorzugte Sitz aller Begleiterscheinungen der Lösung oder Reaktionen. Die in Form optischer Effekte auftretenden Homogenitätsstörungen, Blasen aus gasspendenden Reaktionen, sogar Aussickerungen akzessorischer Bestandteile, die — wie z. B. „Glasgalle“ — nicht in Lösung aufgenommen oder ausgeschieden werden, nehmen alle ihren Ausgang von den Grenzflächen, also in einem Bereich besonders wirksamer Molekularkräfte<sup>1)</sup>.

An normalen Flüssigkeiten wird die Auswirkung dieses Umstandes kaum wahrgenommen; an Glasschmelzflüssen dagegen macht der durch ihn verursachte Zustand ein wesentliches Merkmal aus, weil er praktisch eingefroren wird. Ihm mußte auf den Grund gegangen werden, wenn die dem Stoff Glas von der Schmelze her anhaftenden Fehler<sup>17)</sup> sinngemäß an ihrer Quelle erfaßt werden sollen.

Eingeg.: 2. Juni 1947 [B 22]

<sup>17)</sup> H. Jepsen-Marwedel: Glastechnische Fabrikationsfehler, Verlag Jul. Springer, Berlin 1936, sowie Glasfehler als Beispiel für die Technologie von Störungseisenungen, diese Ztschr.: B 19, 64 [1947].

## BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

### Umschau

**Hochfrequenzbeheizung von Kunststoffen<sup>1)</sup>.** In den Vereinigten Staaten von Amerika wurde während des Krieges ein neues Verfahren zur Beheizung von Kunststoffen entwickelt, das darauf beruht, daß das zu erwärmende Material zwischen zwei Elektroden angeordnet wird. Wird zwischen den Elektroden ein hochfrequentes elektrisches Feld erzeugt, so nimmt der Stoff Energie auf, die sich in einer Erwärmung äußert. Da Kunststoffe i. a. eine niedrige Dielektrizitätskonstante und einen niedrigen Verlustfaktor aufweisen, müssen die Feldstärke und die Frequenz des Wechselstroms hoch sein, um eine ausreichende Wärmeerzeugung zu erzielen. Man wählt Frequenzen von 5 bis 50 MHz, die in Röhrengeneratoren erzeugt werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Erwärmung durch Heizplatten und durch Hochfrequenzstrom besteht darin, daß in letzterem Falle die Wärme innerhalb des Körpers überall gleichmäßig erzeugt wird. Bei der Erwärmung durch Heizplatten ist die Temperatur in den Randzonen am höchsten und fällt nach der Mitte zu ab. Bei der Hochfrequenzbeheizung ist dagegen die Temperatur in der Mitte des beheizten Körpers am höchsten; dort wird also die Polykondensation bzw. Polymerisation am weitesten fortschreiten; Nebenprodukte können nach außen entweichen. Daher ergibt die Hochfrequenzbeheizung gleichmäßigere Erzeugnisse. Außerdem verläuft die Umsetzung schneller, da für die Erwärmung nicht mehr die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffe maßgebend ist.

Für die Erwärmung von Preßmassen wurden besondere Geräte entwickelt; die übliche Stromaufnahme beträgt 2 kW, doch befinden sich auch Vorrichtungen für 125 kW auf dem Markt. Gewöhnlich wird die Preßmasse in Form von Tabletten eingelegt, wobei eine Abkühlung der Oberflächen durch Infrarotstrahlung vermieden werden kann. In einem 2-kW-Gerät können z. B. 680 g Preßmasse von 20° auf 132°C in 60 s erwärmt werden. Die Geräte enthalten die Hochfrequenzeinrichtung, sind weitgehend automatisch und selbstverständlich unfallsicher ausgebildet.

Das Verfahren wird auch zum Verschweißen thermoplastischer Kunststoffe verwendet. Bei Versuchen, Akrylharz durch Hochfrequenz zu schweißen, zeigte sich, daß bei der Stumpf-, Überlapp- und Nahtschweißung bei Querschnitten über 6 mm Dicke die Form des elektrischen Feldes und die Gestalt der Elektroden einen Einfluß auf den Schweißvorgang haben.

Inzwischen wurden besondere Apparate entwickelt, mit denen gleichzeitig mehrere Nähte dünner Folien in einem Arbeitsgang verschweißt werden können. [U 169] -er.

**Gasballastpumpen**, die von W. Gaede<sup>2)</sup> entwickelt wurden, haben in den letzten Jahren der Entwicklung der Hochvakuumtechnik zur Untersuchung chemischer und physikalischer Probleme einen großen Aufschwung gegeben. Während bei den alten Pumpen beim Absaugen von Dämpfen, vor allem von organischen Dämpfen, die bei Zersetzungsreaktionen im Hochvakuum frei wurden, in der Pumpe infolge des Kompressionsvorganges Kondensation eintrat, wo-

durch das Endvakuum ständig verschlechtert und das Betriebsöl der Pumpen unbrauchbar wurde, sind diese Übelstände durch die Gasballastpumpen fast völlig beseitigt worden. Das Prinzip dabei ist die Einführung von Frischluft in den Schöpfraum der Pumpe, so daß ein Luft-Dampf-Gemisch komprimiert wird, das auf den Außendruck von 1 at zur Öffnung der Auspuffventile komprimiert werden kann, ohne daß Kondensation eintritt. Aus den Gasgesetzen läßt sich ableiten, daß das Volumen an benötigter Frischluft („Gasballast“) um so kleiner zu sein braucht, je niedriger der Ansaugdruck ist, d. h. also, je besser das Vakuum wird. Eine Kondensation in den Gasballastpumpen wird um so sicherer vermieden, je größer die Differenz zwischen der Temperatur der abzugsaugenden Gase bzw. Dämpfe und der Temperatur der Pumpe ist. Aus diesem Grunde muß u. U. vor die Gasballastpumpe eine Kühlung eingeschaltet werden. [U 168] R.W.

**Abtrennung von Acetonitril durch azeotrope Destillation.** Acetonitril erhält man durch Destillieren eines Gemisches aus Essigsäure und Ammoniak über Silica-Katalysatoren bei 500°C. Bei einfacher Destillation läßt sich nur ein konstant siedendes Wasser-Acetonitril-Gemisch (16,5% : 83,5%) abtrennen. Mit Trichloräthylen als dritter Substanz kann man nun ein ternäres azeotropisches System herstellen, das durch fraktionierte Destillation zu trennen ist<sup>3)</sup>. Sehr reines Acetonitril mit nur Spuren Wasser wird im Rückstand erhalten.

[U 163] R.W.

<sup>3)</sup> H. R. G. Pratt, Chem. Trade J. chem. Engr. 120, 314 [1947].

### Normung

**Neue deutsche Normen.<sup>1)</sup>** DK 542 Chemische Laboratoriumsgeräte:

DIN 12 343 April 1947 Glasgeräte, Kolben ohne Schliff, Übersicht;

DIN 12 344 April 1947 Glasgeräte, Kolben mit Normschliff (austauschbar), Übersicht;

DIN 12 351 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Kurzhals-Rundkolben, enghalsig;

DIN 12 352 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Kurzhals-Rundkolben, enghalsig mit Normschliff (austauschbar);

DIN 12 362 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Fraktionierkolben (Rohr oben);

DIN 12 364 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Destillierkolben (Rohr unten);

DIN 12 375 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Kurzhals-Stehkolben;

DIN 12 376 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Kurzhals-Stehkolben mit Normschliff (austauschbar);

DDIN 12 380 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Erlenmeyer-Kolben, enghalsig;

DIN 12 381 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Erlenmeyer-Kolben, enghalsig mit Normschliff (austauschbar);

DIN 12 385 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Erlenmeyer-Kolben, weithalsig;

DIN 12 386 2. Ausgabe Juli 1946 Glasgeräte, Erlenmeyer-Kolben, weithalsig m. Normschliff (austauschb.) [N 605] -er.

<sup>1)</sup> Der Preis eines Normblattes beträgt im allgemeinen RM 1.— aussch. Versandkosten. Abweichende Preise sind bei den betreffenden Normblättern angegeben. Alleinverkauft: Beuth-Vertrieb G. m. b. H., Berlin W 15, Uhlandstr. 175 und Krefeld-Uerdingen, Parkstraße 29.

<sup>1)</sup> E. Römer, Kunststoffe 36, 8/9 [1946].

<sup>2)</sup> Z. Naturforsch. 2a, 233/238 [1947].