

Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch*)¹⁾

Von Prof. Dr. W. KAST, Halle, und Prof. Dr. H. A. STUART, Dresden

Die Frage nach der molekularen Struktur in Flüssigkeiten beschäftigt Physiker, Chemiker und Techniker in steigendem Maße. Wir versuchen ja heute mehr und mehr die Eigenschaften der Stoffe mit Hilfe molekularer Vorstellungen zu verstehen. Nun sind die Eigenschaften von Flüssigkeiten im Gegensatz zu denen der Gase keinesfalls als die bloße Summe der Eigenschaften des einzelnen Moleküls zu begreifen; sie sind vielmehr wesentlich von der Wechselwirkung der Moleküle bei dichter Packung mitbestimmt. Will man z. B. die Wirkung eines Schmiermittels, die Eigenschaften eines Faserstoffes, wie etwa seine Spinnbarkeit, die elektrischen Eigenschaften eines Kunststoffes od. dgl. verstehen, so ist eine molekulare Betrachtungsweise, insbes. die Untersuchung des sog. molekularen Ordnungszustandes, unerlässlich.

Man begnügte sich lange damit, in einer Flüssigkeit einfach ein stark komprimiertes Gas zu sehen, das nur infolge der großen gegenseitigen Annäherung der Moleküle ohne äußeren Druck zusammenhält, und versuchte vom Gase her die dem flüssigen Zustand eigentümlichen Eigenschaften zu verstehen. Geleitet durch mancherlei Erfahrung, hat man jedoch allmählich erkannt, daß eine Flüssigkeit dem kristallinen Zustand sehr viel näher steht als dem gasförmigen. Daß diese Erkenntnis sich erst so spät durchgesetzt hat, ist eigentlich erstaunlich, da schon die Tatsache der nur geringfügigen Dichteänderung beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand zeigt, daß die Moleküle in der Flüssigkeit sich unmöglich wie in einem verdünnten Gas frei und unabhängig voneinander bewegen können²⁾.

Als Folge der gegenseitigen Behinderung der Moleküle, die je nach ihrer Form und dem Verlauf ihres Kraftfeldes sehr große Gradunterschiede aufweisen wird, haben wir im flüssigen Zustand und ebenso in einem oberhalb der kritischen Temperatur entsprechend verdichteten Gas eine Nahordnung. Wie auch die Modellversuche von Stuart u. Rehaag zeigen, besteht diese darin, daß in der Umgebung eines willkürlich herausgegriffenen Moleküls die Nachbarn hinsichtlich ihres Abstandes und ihrer Orientierung eine mehr oder weniger ausgeprägte Ordnung zeigen, die aber, wenn wir vom kristallin-flüssigen Zustand absehen, schon nach wenigen Moleküllängen verschwunden ist. Man spricht in diesem Zusammenhang häufig von der sog. „quasikristallinen Struktur der Flüssigkeit“. Nachdem man aber in der Nahordnung eine den flüssigen Zustand besonders kennzeichnende Eigenschaft erkannt hat, scheint es nicht zweckmäßig, den entlehnten Begriff „quasikristalline Struktur“, der zudem leicht falsche Vorstellungen erweckt, zu benutzen.

Um die charakteristischen Eigenschaften des flüssigen Zustandes, wie die Assoziation, die Kinetik von Reaktionen im flüssigen Zustand usw., besser zu verstehen, ist es sicher nützlich, eine anschauliche Vorstellung von dieser Nahordnung und der gegenseitigen Verflechtung der Moleküle zu haben. Eine solche zu vermitteln, ist der Zweck dieser Modellversuche, die im Film festgehalten wurden³⁾.

Als Modelle dienten Körper aus Messing oder Aluminium. Um auch Dipolfelder darzustellen, sind sie z. T. mit magnetisierten Stäbchen aus Örstahl⁴⁾ versehen, die eine sehr hohe Koerzitivkraft von etwa 100 Örsted besitzen. Die Modelle wurden in einem flachen, kreisförmig begrenzten Kasten von 180—220 mm Dmr. mittels einer besonderen Apparatur⁵⁾ geschüttelt, u. zw. vertikal mit 40—50 Hüben/s. Dadurch variiert die Reibung der Teilchen so stark, daß eine lebhafte, ungeordnete Bewegung auftritt. Insbes. werden die Rotationen sehr stark angeregt⁶⁾.

* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg 1939.
† Näheres über die hier entwickelten Vorstellungen bei Kast u. Stuart, Z. physik. Chem., Abt. B, erscheint demnächst; ferner Stuart u. Rehaag, Physik. Z., 38, 1027 [1937].

‡ Dieser Umstand ist die äußere Ursache dafür, daß der Mechanismus der inneren Reibung in der Flüssigkeit ein ganz anderer ist als im Gase. In der Flüssigkeit haben wir eine Abnahme von η mit der Temperatur, während im Gase η mit der Temperatur wächst.

§ Der Film wurde mit Unterstützung der „Reichsstelle für den Unterrichtsfilm“ aufgenommen.

¶ Für die Herstellung der Örstahl-Stäbchen aus dem stückigen Material sind wir der 1. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, zu großem Dank verpflichtet.

** Die Schüttelapparatur wurde von der Firma Främbs & Freudenberg, Schweidnitz, entwickelt und zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

† Das dagegenüber die Translationen etwas zurücktreten, fällt bei den Versuchen, bei denen es hauptsächlich auf die Rotationsbehinderung ankommt, nicht besonders ins Gewicht, sei aber zur Vermeidung falscher Eindrücke ausdrücklich betont.

1. Kreisscheiben, 12 mm ø, Modell des Hg.
2. Kreisscheiben mit Dipol , Modell des HCl.
3. Kalotten mit drei Halbkreisbögen , ebene Projektion der Form des CCl₄.
4. Kreisscheiben mit drei radialen Dipolen , Kraftmodell des CCl₄.
5. Stäbchen 6×15, , Formmodell des CS₂.
6. Stäbchen 6×15 mit Quadrupolfeld, , Kraftmodell des CO₂.
7. Stäbchen 6×15 mit Dipolfeld, HCN .
8. Stäbchen 6×10 und 6×20 zur Demonstration des Einflusses der Stäbchenlänge.

Die Versuche wurden mit verschiedener Packungsdichte durchgeführt, gemessen durch das Verhältnis der Summe der Teilchenflächen zur gesamten Schüttelfläche, sie variiert zwischen 0,40 und 0,70. Die dichteste Zylinderpackung der Kreisscheiben würde in diesem Maße 0,91 betragen, während sich die Dichte, bei der jedem Stäbchen der Abmessung 6×15 mm im Mittel eine solche Fläche zur Verfügung steht, daß es sich frei drehen kann, zu 0,5 berechnen würde. Die Gesamtzahl einer Füllung schwankt je nach der Dichte und der Größe der Schüttelfläche zwischen 150 und 300 Stück.

Die Versuche selbst zeigen vor allem die Abhängigkeit der Nahordnung von der Dichte, der Temperatur, d. h. im Modellversuch von der Intensität des Schüttelns, ferner von der Form und dem Kraftfeld des Moleküls. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Kreisscheiben ohne Dipol (Modell des Hg) zeigen lebhafte Rotation der Teilchen und bei höherer Dichte deutliche Neigung zur hexagonalen Packung, obwohl sie sich bei weitem nicht direkt berühren, sondern nur bei ihren Schwingungen immer wieder zusammenstoßen. Nach Ausweis der spezifischen Wärme pro Mol von nahezu $6/2 R$ sind diese Schwingungen praktisch harmonisch. Man sieht ferner, daß jedes Atom in der Zeit, in der im Mittel eine Verschiebung um einen Atomdurchmesser stattfindet, eine große Zahl von Schwingungen ausführt, so daß man seine Bewegung als eine Schwingung um eine langsam wandernde, diffundierende Ruhelage auffassen kann.

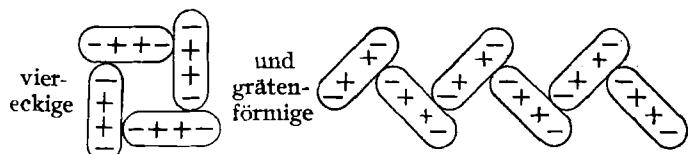
Kreisscheiben mit Dipolfeld (HCl) zeigen schon bei kleiner Dichte Neigung zur Kettenbildung. Diese Ketten verschwinden stets nach kurzer Zeit und bilden sich an anderen Stellen von neuem. Sie überdauern etwa 1000 Einzelstöße. Da wir im Modellversuch etwa 100 Stöße pro Sekunde haben gegenüber einer wirklichen Stoßzahl von der Größenordnung 10^{12} in molekularen Flüssigkeiten, entspricht 1 s im Modellversuch etwa 10^{-10} s im Molekularen, d. h. unsere Ketten haben in Wirklichkeit eine Lebensdauer von 10^{-9} s. Bei größerer Dichte tritt bereits eine Schwarmbildung auf, d. h. die Nahordnung erstreckt sich über größere Gebiete (Übergang zur kristallin-flüssigen Phase).

Bei den Kalotten (ebenes Formmodell des CCl₄) tritt bei größeren Dichten sterische Rotationsbehinderung auf, d. h. die Moleküle rotieren nicht mehr ungestört, sondern führen Drehschwingungen aus. Diese Rotationsbehinderung wird noch deutlicher, wenn wir in dieselben Modelle Magnete einbauen (Kraftmodell des CCl₄). Jetzt sind ganze Umdrehungen der Teilchen fast nicht mehr zu beobachten, wir haben nur noch Drehschwingungen um die Lagen kleinster potentieller Energie. Dabei sind die Abstände der Cl-Atome verschiedener Moleküle ganz ähnlich denen der Cl-Atome innerhalb des selben Moleküls, was zu ganz charakteristischen Abweichungen des Röntgenbildes des flüssigen CCl₄ im Vergleich zum Hg führt.

Stäbchen 6×15, Formmodell des CS₂, zeigen bei großer Dichte wieder die Neigung zur Bildung kurzlebiger Ketten von wenigen parallel orientierten Molekülen. Diese Ketten sind also ausschließlich durch die geometrische Form bedingt.

Bauen wir ein Quadrupolfeld ein, das besonders bei der Kohlensäure stark zur Geltung kommt, so tritt an Stelle

der gegenseitigen Parallelisierung jetzt die Neigung zur Senkrechtstellung auf, man erkennt bei großer Dichte insbes.



Anordnungen.

Bauen wir an Stelle des Quadrupols einen Dipol ein, so treten Ketten aneinander gereihter Dipole auf. Bei großen Dichten kommt es wieder zur Schwarmbildung, d. h. dem Auftreten größerer Gruppen, die die ganze Versuchsdauer über-

stehen, was ins Molekulare übertragen eine Lebensdauer $> 10^{-8}$ s bedeutet.

Bei Stäbchen verschiedener Längen, 6×10 und 6×20 , zeigen die kurzen Stäbe eine sehr geringe Rotationsbehinderung und geringe Parallelisierung. Die langen Stäbchen zeigen überraschenderweise im Vergleich zu den Stäbchen 6×15 weniger Kettenbildung, erst bei großen Dichten tritt wieder Schwarmbildung auf.

Unsere Modellversuche erstrecken sich nur auf den einfachsten Fall der molekularen Wechselwirkung, wie wir ihn in niedermolekularen Flüssigkeiten vor uns haben. Sie mögen eine Anregung sein, wenn man kompliziertere Fälle, wie z. B. die zur Micellbildung führende Verfilzung von Kettenmolekülen oder den kristallin-flüssigen Zustand auf molekularer Grundlage, betrachtet.

Eintrag. 8. November 1939. [A. 98.]

Zellstoff und Zellwolle — ein Celluloseproblem*

Von Dipl.-Ing. RICHARD-EUGEN DÖRR

Vorsitzer des Vorstandes der Schlesischen Zellwolle Aktien-Gesellschaft, Hirschberg (Riesengebirge); Kurmarkische Zellwolle und Zellulose Aktien-Gesellschaft, Wittenberge; Zellwolle und Zellulose Aktien-Gesellschaft Küstrin in Küstrin

Zellwolleprobleme werden heute von berufener und unbefreier Seite fast täglich zum Anlaß größerer Abhandlungen und Veröffentlichungen in Tages- und Fachzeitschriften genommen. Es ist daher nicht immer leicht, bei den sich geradezu überstürzenden vielseitigen Mitteilungen das Wichtige und volkswirtschaftlich Bedeutsame zu erkennen und die Folgererscheinungen abzumessen. Während der Inhalt mancher Abhandlungen das gesamte Zellwolleproblem als gelöst darzustellen versucht, so läßt sich aus der Vielzahl von Mitteilungen dieser Art der Schluß ableiten, daß viele Fragen noch ungelöst und offen sind.

Es ist bekannt, daß heute an allen interessierten Stellen über die vollsynthetische Textilfaser gearbeitet wird. Ich glaube, daß eine vollständige, klare Erkenntnis auf dem Gebiete einer großverfahrenstechnischen Herstellung vollsynthetischer Fasern, insbesondere über:

endgültige Substanzeigenschaften dieser Faser, Verarbeitungsoptimum, Gestehskosten und die damit verbundene Einführungsmöglichkeit in die entsprechenden Verbraucherkreise

noch nicht vorliegt. Es braucht nicht weiter betont zu werden, daß trotz alledem diesem Gebiete die entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet wird.

Nachdem die deutsche Fasererzeugung praktisch ausschließlich auf dem Grundstoff Cellulose beruht, wäre es töricht, sich einseitig an Probleme zu klammern, die noch einer intensiven Entwicklung bedürfen. Es ist gerade die Aufgabe, durch Forschung und im Betrieb auf dem einmal gegebenen Grundstoff — Cellulose — aufbauend, das Letzte technisch und wirtschaftlich herauszuholen, um die heute auf diesem Gebiete investierten Kapitalien im deutschen Volksinteresse wirtschaftlich arbeiten zu lassen.

Ich will versuchen, in meinen nachfolgenden Ausführungen einige m. E. interessante Gedanken zu erläutern, die sich aus der gemeinsamen Bearbeitung von Zellstoff und Zellwolle ergeben haben.

Sämtliche von der Natur wie auch auf synthetischem Wege erzeugten Fasern sind aus hochmolekularen Stoffen aufgebaut. Die Cellulose, als in der Natur am häufigsten vorkommende hochmolekulare Substanz, ist daher auch dann zur Faserbildung befähigt, wenn sie aus Materialien, die in der Natur nicht langfaserig vorliegen, z. B. aus Holz, isoliert und auf chemischem Wege in für textile Zwecke verwendbare Faserform übergeführt wird.

Die einzelnen Stufen dieser Umformung, z. B. Alkalisierung, Vorreife, Xanthogenierung und Ausfällung im Viscoseprozeß, sind Reaktionen der Cellulose. Sie verlaufen um so glatter, je reiner die Cellulose ist, da alle Begleitstoffe in anderer Weise oder gar nicht reagieren.

Baumwolle bzw. Linters ist das cellulosereichste Naturprodukt, und daher bieten sich die geringsten Schwierigkeiten bei Verwendung von Linters als Ausgangsmaterial für Kunstfasern. Es lag daher sehr nahe, bei den ersten Stufen der Entwicklung der Kunstseidenindustrie auf dem Grundstoff Baumwolle — Linters — aufzubauen;baumwollreiche Länder gehen auch heute noch diesen Weg. Die Celluloseindustrie machte sehr bald besondere Anstrengungen, ein Produkt auf den Markt zu bringen — dies gilt in erster Linie für die nordischen Länder —, das sich für die Viscoseherstellung gleich gut wie Linters eignet. Es gelang mit den Jahren, einen gebleichten Zellstoff aus Fichtenholz zu erzeugen, der den damaligen Ansprüchen als Ausgangsmaterial für die Faserherstellung genügte. Der Druck der Rohstoffknappheit, bedingt durch die gewaltige Produktionssteigerung der Zellwolleindustrie, ebnete sehr bald die Wege, Laubholz, wie z. B. Buche, zu einem für die Zellwolle geeigneten Rohstoff zu erschließen. Der Drang zur beschleunigten Vergrößerung der Rohstoffbasis lenkte sehr bald die Aufmerksamkeit auf bisher noch völlig unbeachtete Rohstoffe, wie Kiefernholz und Stroh. Der Bestand der Waldfläche Großdeutschlands ist doch über 40% aus Kiefern zusammengesetzt, und es genügen Bruchteile von etwas über 1% der bei uns anfallenden Roggen- und Weizenstrohmengen von über 30 Mio. t jährlich, um den Bedarf für die Strohzellstofffabrikation Deutschlands einzudecken; es liegt daher sehr nahe, diese zur Verfügung stehenden gewaltigen Materialien durch intensive Forschung als Ausgangsprodukt für die Zellwolle und Kunstseide brauchbar zu gestalten.

Die Steigerung der Qualitätsansprüche von Seiten der Zellwolle brachte es für den Zellwolleerzeuger mit sich, besondere Aufmerksamkeit seinem Rohstoff, Zellstoff, gegenüber zu widmen. Seit dem Jahre 1936 habe ich deshalb einen großen Teil der Forschungsarbeiten auf das Zellstoffgebiet konzentriert, in der Erkenntnis, eine sichere Grundlage für die zu entwickelnden Spezialzellwollen zu schaffen. Die Phrix-Gesellschaft m. b. H. hat sich daher zur Aufgabe gestellt, in eigenen Forschungsinstituten einen Zellstoff herzustellen, der dem bisherigen für die Zellwolleerzeugung verwendeten überlegen sein wird. Diese Arbeiten führten sehr bald zu dem Ergebnis, daß eine Trennung zwischen Zellstoff- und Zellwolleerzeugung mit Rücksicht auf eine zu entwickelnde Spezialzellwolle nicht mehr denkbar ist, da:

- ein schonender Aufschluß des Rohstoffes,
- eine Veredlung des Zellstoffes,
- eine Direktverarbeitung in der Flocke auf nassem Wege und nicht zuletzt ein kontinuierlicher Viscoseprozeß in der gleichen kombinierten Zellstoff-Zellwolle-Fabrik unter allen Umständen sichergestellt sein muß.

Ich will im folgenden versuchen, die wirtschaftlichen und technischen Gedankengänge im Verfolg unserer wissenschaftlichen Forschungsarbeiten teilweise zu begründen.

* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDOH in Salzburg.