

Aktive Füllstoffe in mikro- und makromolekularen Flüssigkeiten

Von Dr. KURT UEBERREITER

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem

Die meisten makromolekularen Stoffe werden bei ihrer Verarbeitung zu Kunststoffgegenständen mit Füllmitteln versehen, ursprünglich der Materialersparnis halber, bald jedoch stellte man überrascht fest, daß besonders Ruß, aktives ZnO und ähnliche Stoffe die mechanischen Eigenschaften ganz hervorragend verbessern. Die Frage der Aktivität oder Inaktivität von Füllmitteln wurde daher in einer Reihe von Untersuchungen in ihrem Einfluß auf die Einfriererscheinungen an makromolekularen Stoffen geprüft¹⁾. Da die Ergebnisse nicht durchweg mit den praktischen Erfahrungen in Einklang zu bringen waren, wurde zur weiteren Klärung der Einfluß von aktiven Füllmitteln, besonders Ruß, vorerst auf normale, mikromolekulare Flüssigkeiten untersucht. Das Ergebnis gestattete dann die Übertragung der Vorstellungen auch auf makromolekulare Stoffe, worüber im folgenden berichtet wird; dabei ergab sich eine einfache Prüfmethode für die Qualität von Rußen verschiedenster Herstellungsart, die in einer späteren Arbeit näher beschrieben werden soll.

I. Wirkung auf mikromolekulare Flüssigkeiten.

Da Pentan, Alkohol u. dgl., die bei Messung tiefer Temperaturen als Dilatometerflüssigkeiten dienen, für Rußproben nicht in Frage kommen, da sie u. U. bevorzugt adsorbiert würden, wurde ein technisch viel gebrauchter Weichmacher verwendet, dessen Einfriertemperatur in einem Bereich liegt, in dem Hg als Meßflüssigkeit benutzt werden kann.

In Abb. 1 sind die Volumen/Temperatur-Kurven der reinen Komponenten sowie ihrer 50 gewichtsprozentigen Mischung aufgezeichnet. Die Kurve des Rußes verläuft geradlinig, die der Mischung Ruß-Flüssigkeit S-förmig; um die Kurven nicht durch Beschriftung zu beeinträchtigen, ist das gleiche Bild in Abb. 2 schematisch aufgetragen.

Beim Versuch einer Deutung sei zuerst die reine Flüssigkeit besprochen.¹⁻⁴⁾

Unterhalb der Einfriertemperatur liegen die Moleküle praktisch ortsfest, denn die Relaxationszeit der Struktur, also jene Zeit, die zur Umordnung von einem stabilen Strukturbild in ein anderes benötigt wird, ist in diesem Gebiet sehr groß. Lagert man die eingefrorene Flüssigkeit über viele Jahre, dann wird ein der großen Umordnungszeit gemäßer allmählicher Platzwechsel der Moleküle fühlbar, so daß die eingefrorene Flüssigkeit in ihrem Aufbau immer kristallähnlicher wird, wie es sich aus der Forderung gleichen Strukturbildes am absoluten Nullpunkt zwangsläufig ergibt. Praktisch zu erproben ist dieser Vorgang z. B. an dem Entglasen (infolge von Kristallisation) lange gelagerter Glaskörper; das Strukturbild hat sich dann bereits dem kristallinen äußerst weit genähert, weshalb das beim Erwärmen eintretende Einspringen der Moleküle in die

Gitterplätze erleichtert wird. Das Volumen der Flüssigkeit ist im eingefrorenen Zustand wie beim kristallinen Festkörper von der Schwingungsweite der Wärmebewegung abhängig, Kristall und eingefrorene Flüssigkeit besitzen daher nahezu den gleichen Ausdehnungskoeffizienten, die Volumen/Temperatur-Kurve verläuft geradlinig.

Mit steigender Temperatur nimmt die Umordnungszeit in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der Moleküle ab, so daß ein Gebiet erreicht wird, in welchem Umordnungszeit der Moleküle und Änderungszeit der Struktur durch äußere Bedingungen (Temperaturänderung, elektrische, magnetische Felder, Strömung oder Dehnung, Ultraschall) die gleiche Größe erreichen. Die Moleküle sind jetzt in der Lage, das einer neuen Temperatur oder einem äußeren Kraftfeld entsprechende stabile Anordnungsbild nach kurzer Zeit oder augenblicklich zu verwirklichen. Zur Schwingungs- oder Rotationsbewegung der Moleküle tritt also in steigendem Maße die Translationsbewegung hinzu (an der Änderung der spezifischen Wärme vom Wert des Festkörpers zu dem der Flüssigkeit erkennbar); die Zahl der Moleküle im neuen Energiezustand wächst allmählich, die Temperatur dieses Überganges besitzt daher nicht den Charakter eines plötzlichen Sprunges wie beim Schmelzpunkt, sondern sie überstreicht einen größeren Temperaturbereich, das sog. Einfriergebiet der Flüssigkeit.

Oberhalb des Einfrierbereiches ist die Beweglichkeit der Moleküle außerordentlich groß, die Umordnungszeit beträgt bald nur noch 10^{-10} – 10^{-12} s; dieser leichte Ortswechsel bedingt den „flüssigen“ Zustand. Dem Einfluß der Schwingungsweite der Wärmebewegung auf das Volumen überlagert sich bei frei gewordener Beweglichkeit

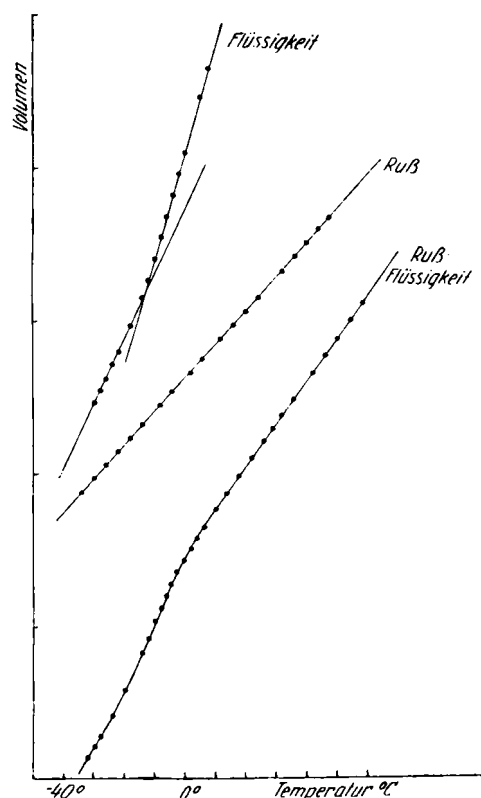


Abb. 1. Volumen/Temperatur-Kurve einer einfrierenden Flüssigkeit, eines reinen Rußes und einer mit der gleichen Flüssigkeit gesättigten Ruß-Flüssigkeit.

zur Umordnung von einem stabilen Strukturbild in ein anderes benötigt wird, ist in diesem Gebiet sehr groß. Lagert man die eingefrorene Flüssigkeit über viele Jahre, dann wird ein der großen Umordnungszeit gemäßer allmählicher Platzwechsel der Moleküle fühlbar, so daß die eingefrorene Flüssigkeit in ihrem Aufbau immer kristallähnlicher wird, wie es sich aus der Forderung gleichen Strukturbildes am absoluten Nullpunkt zwangsläufig ergibt. Praktisch zu erproben ist dieser Vorgang z. B. an dem Entglasen (infolge von Kristallisation) lange gelagerter Glaskörper; das Strukturbild hat sich dann bereits dem kristallinen äußerst weit genähert, weshalb das beim Erwärmen eintretende Einspringen der Moleküle in die

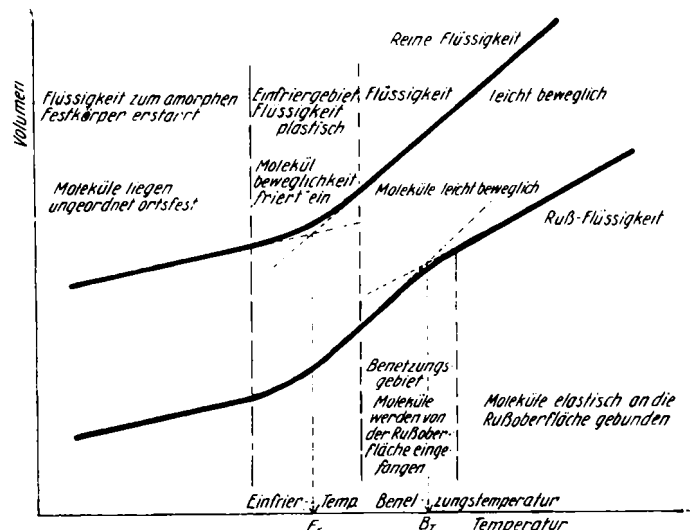


Abb. 2. Schematische Erklärung der in Abb. 1 gezeigten Kurven.

die Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage und Orientierung, indem die bei höheren Temperaturen stabilen Anordnungen ein größeres Volumen beanspruchen als die bei tiefen Temperaturen stabilen Anordnungen, der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit nimmt zu und erreicht den für die Flüssigkeit charakteristischen Wert, die Volumen/Temperatur-Kurve verläuft nach ständig zunehmender Steigung im Einfriergebiet nach dessen Überwindung wieder geradlinig.

Die drei Zustandsgebiete der Flüssigkeit sind in Abb. 2 aus der Kurve der reinen Flüssigkeit zu entnehmen; alle Flüssigkeiten ergeben die gleichen Kurvenbilder. Die genauere Wiederholung dieser Erscheinungen ist zum Verständnis der Volumen/Temperatur-Abhängigkeit der Ruß-Flüssigkeits-Gemische notwendig; bis kurz oberhalb des Einfriergebietes gleicht der Verlauf der V/T-Kurve dem einer normalen Flüssigkeit. Dann aber beginnt das infolge der freien Molekülbeweglichkeit erheblich sich vergrößernde Volumen wieder zu schrumpfen; offenbar kommen jetzt erst die Kräfte der aktiven Rußoberfläche zur Geltung. An Hand einiger schematischer Bilder soll die Deutung versucht werden.

Abb. 3 zeigt die Verhältnisse in der Ruß-Flüssigkeits-Mischung unterhalb des Einfriergebietes der Flüssigkeit. Die Flüssigkeitsmoleküle liegen infolge hoher Umordnungszeit ortsfest, die Zusammenhaltungskraft ist unter ihnen sehr groß, sie können von den Kräften der Rußoberfläche nicht mehr beeinflußt werden; die Reichweite der letzteren soll durch die gestrichelte Linie entlang der Rußoberfläche angedeutet sein.

¹⁾ K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 361 [1940].

²⁾ K. Ueberreiter, ebenda 46, 157 [1940].

³⁾ K. Ueberreiter, diese Ztschr. 53, 247 [1940].

⁴⁾ K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B 48, 197 [1941].

Steigt die Temperatur und mit ihr die Beweglichkeit der Moleküle, dann wird schließlich das Einfriergebiet durchschritten, die Moleküle können sich in kürzester Zeit umordnen. Noch ist der Zusammenhang unter ihnen aber verhältnismäßig hoch, das Einwirken der Rußoberflächenkräfte gering. Etwas weiter oberhalb des Einfriergebietes jedoch ist die Beweglichkeit der Moleküle so groß geworden, daß ihre Kohäsion auf die Größenordnung der Oberflächenkräfte des Rußes absinkt und sie bald unterschreitet. Jetzt tritt der in Abb. 4 gezeichnete Fall auf: Die in der Nähe der Kraftzone des Rußteilchens in stetig steigender Wärmebewegung befindlichen Flüssigkeitsmoleküle werden von dieser angezogen und in elastischer Bindung festgehalten. Die vorher mit kinetischer Energie begabten Moleküle verlieren Anteile davon, die als Benetzungswärme auftreten. Das Temperaturgebiet, in welchem das Einfangen der Moleküle erfolgt, soll **Benetzungs-**

eingefangenen Moleküle und folglich auch die Benetzungswärme, bis schließlich ein Maximum erreicht wird, wenn die Kohäsion aller Moleküle unter die elastische Bindungskraft der Oberfläche gesunken ist. Die Benetzungswärme wird nun in verhältnismäßig geringer Abhängigkeit von der Temperatur bis in die Nähe des Siedepunktes der Flüssigkeit verbleiben. Schon bei mittleren Temperaturen jedoch besitzt nach der *Maxwell'schen* Verteilungskurve eine steigende Anzahl von Molekülen Geschwindigkeiten, die so groß sind, daß die Moleküle von der Oberfläche nicht mehr festgehalten werden können. Die Zahl der „nicht bindbaren“ Moleküle nimmt mit steigender Temperatur ständig zu, die Benetzungswärme, deren Betrag von der Summe des Energieverlustes der gebundenen Moleküle abhängt, sollte sich daher stetig vermindern. Bei der sog. Entgasungstemperatur kann die Oberfläche kein Molekül mehr festhalten, die Benetzungswärme erreicht den Wert Null. Selbstverständlich handelt es sich, wie die *Maxwell-Verteilung* ergibt, nicht um scharfe Übergänge, sondern um Temperaturbereiche. In der Tat zeigen die Messungen von *R. I. Razouk*⁵⁾ der Benetzungs-

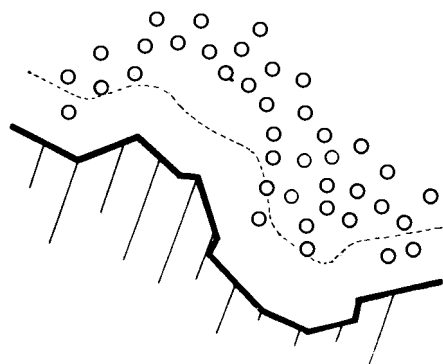


Abb. 3. Ruß-Flüssigkeit unterhalb der Einfrieretemperatur. Mikromolekülkohäsion größer als elastische Bindungskraft der Oberfläche. Moleküle ortsfest „eingefroren“.

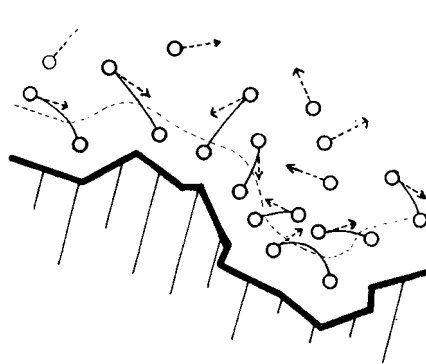


Abb. 4. Ruß-Flüssigkeit bei Benetzungstemperatur. Mikromolekülkohäsion gleich elastischer Bindungskraft der Oberfläche. Moleküle werden eingefangen.

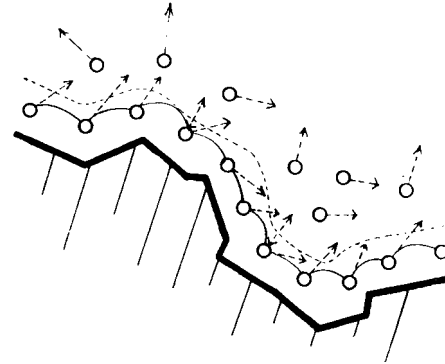


Abb. 5. Ruß-Flüssigkeit oberhalb der Benetzungstemperatur. Wanderung der Moleküle längs der Oberfläche.

temperatur genannt werden. Oberhalb der Benetzungstemperatur ist das Flüssigkeitsmolekül elastisch an die Rußoberfläche gebunden und wird beim Versuch einer Entfernung von dieser wieder angezogen (Abb. 5), so daß eine Wanderung der adsorbierten Moleküle längs der aktiven Oberfläche zustande kommt. Mit steigender Temperatur und damit zunehmender Bewegung der Moleküle nimmt dann deren Zusammenhangskraft weiter ab; sie könnten daher von der Oberfläche an sich stetig fester gebunden werden; da aber diese Abnahme der Kohäsion durch die steigende Heftigkeit der Wärmebewegung verursacht wird, können die „kinetisch stärksten“ Moleküle die Oberfläche wieder verlassen; dieser Vorgang überwiegt schließlich die Anziehung der frei beweglichen Moleküle; der Vergleich mit dem Sieden einer Flüssigkeit liegt nahe. So erklärt sich die Möglichkeit, eine „verbrauchte“ aktive Kohle durch Erhitzen wieder verwendbar zu machen; die Temperatur, oberhalb deren infolge heftigster Wärmebewegung eine Ablösung aller Flüssigkeitsmoleküle von der Oberfläche erfolgt, sei **Entgasungstemperatur** genannt.

Die Volumenbeanspruchung der elastisch gebundenen Moleküle, welche kinetische Energie verloren, ist geringer als diejenige der freien Moleküle, der Ausdehnungskoeffizient der adsorbierten Flüssigkeit verkleinert im Vergleich zur freien.

Die Elastizität der Ruß-Flüssigkeits-Teile ist nun verständlich. Die losen, mehr oder weniger groben, nicht zusammenhängenden Stücke der Rußteilchen werden bei Adsorption von Flüssigkeitsmolekülen durch deren Vermittlung untereinander elastisch verbunden. Natürlich geschieht das nur innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse; überwiegt Ruß, dann reichen die Flüssigkeitsmoleküle nicht aus, ist zuviel Flüssigkeit vorhanden, so werden die Schichten normaler, von der Oberfläche nicht beeinflusster Flüssigkeit zu dick, die Rußteilchen schwimmen.

Die kinetischen Betrachtungen lassen auch Rückschlüsse auf die Thermodynamik des Systems zu, es folgt eine Temperaturabhängigkeit der Benetzungswärme. Die Kohäsion der Moleküle ist von ihrer Geschwindigkeit abhängig. Bei gleicher Temperatur besitzen aber nicht alle Moleküle der Flüssigkeit die gleiche Geschwindigkeit, es tritt ein ganzes Geschwindigkeitsspektrum auf, welches vom *Maxwell'schen* Verteilungsgesetz beschrieben wird. Kurz oberhalb der Einfrieretemperatur werden daher nur die „kinetisch stärksten“ Moleküle auf Grund der durch ihre stärkere Bewegung verminderten Kohäsion von der Oberfläche eingefangen werden, ihr Verlust an kinetischer Energie tritt als Benetzungswärme in Erscheinung. Nimmt die Temperatur zu, dann steigt die Zahl der

wärme von Holzkohle durch Methylalkohol eine Verminderung der abgegebenen Wärme bei steigender Temperatur.

II. Ruße in Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.

Die oben entwickelte Vorstellung über die Wirkung einer aktiven Rußoberfläche auf mikromolekulare Flüssigkeitsmoleküle kann auch auf die Kettenglieder der Makromoleküle bezogen werden⁶⁾. Vor allem zwei Befunde seien noch einmal hervorgerufen, da sie zwanglos erklären, warum die Arbeitshypothese einer früheren Arbeit⁷⁾ zur Erfolglosigkeit verurteilt war:

1. Die Aktivität der Oberfläche eines Rußes (oder anderen aktiven Füllmittels) kann sich nur oberhalb der Benetzungstemperatur entfalten.
2. Die Benetzungstemperatur liegt stets oberhalb der Einfrieretemperatur der benetzenden Flüssigkeit, in erster Annäherung um so weiter von dieser entfernt, je schwächer die Oberflächenkräfte der Rußteilchen sind.

Die Lage des Einfriergebietes kann demnach durch oberflächenaktive Stoffe nicht verändert werden, da dieser Bereich unterhalb der Benetzungstemperatur liegt und somit eine völlige Trennung der Flüssigkeit von der Rußoberfläche bereits vorher eingetreten ist.

Die Volumen/Temperatur-Kurve einer Mischung von Ruß mit makromolekularer Komponente gleicht der in Abb. 1 und 2 gezeigten einer mikromolekularen Flüssigkeit. Erst oberhalb der Benetzungstemperatur, wenn die Kettenglieder des Makromoleküls genügend beweglich geworden sind, können sie von der aktiven Rußoberfläche elastisch gebunden werden. Die Benetzungstemperatur stellt zugleich jenes Gebiet dar, in welchem Kohäsionskräfte der Makromoleküle und Bindungskräfte der Rußoberfläche mit anderen Makromolekülen um ein zwischen ihnen liegendes in Wettbewerb treten können. Abb. 6 und 7 sollen die Vorgänge unterhalb und oberhalb der Benetzungstemperatur veranschaulichen. Da die Zusammenhangskraft bei Makromolekülen infolge der großen Kettenlänge weitaus stärker ist als bei „nicht fixierten“ Flüssigkeiten, liegt die Benetzungstemperatur durchweg etwas höher.

⁵⁾ J. phys. Chem. **44**, 179 [1940].

⁶⁾ Makromolekulare Stoffe wurden in früheren Arbeiten als „Flüssigkeiten mit fixierter Struktur“ gekennzeichnet^{1), 4)}; das heißt, daß all das bei mikromolekularen Flüssigkeiten über deren Moleküle Gesagte bei diesen Stoffen auf die Kettenglieder der Makromoleküle übertragen werden kann. Durch die „Fixierung der Struktur“ in einem Makromolekül entstehen die Sonderheiten dieser Stoffklasse.

⁷⁾ K. Ueberreiter u. G. Benkenhoff, *Kunststoffe* **31**, 396 [1941].

Eine Entgasungstemperatur ist bei Flüssigkeiten mit fixierter Struktur nicht zu erwarten; die Wärmebewegung der Kettenglieder kann nicht ein Ausmaß annehmen, welches die Überwindung der Oberflächenkräfte des Rußes gestattet. Bei den hierzu erforderlichen hohen Temperaturen beginnt das Makromolekül sich zu zersetzen⁸⁾.

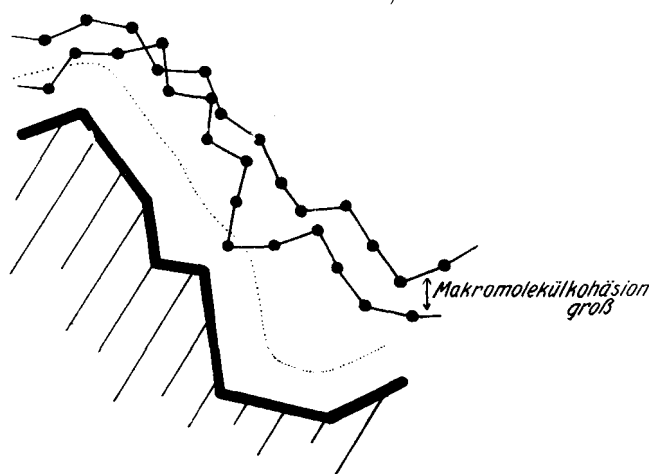


Abb. 6. Ruß-makromolekularer Stoff unterhalb der Benetzungstemperatur. Kohäsion größer als elastische Bindungskraft der Oberfläche.

Die soeben entwickelte Anschauung vermag eine Fülle von Erscheinungen zu erklären, die dem Praktiker geläufig, theoretisch bisher jedoch schwer erklärlich waren. Diese praktischen Erfahrungen sollen im einzelnen durchgesprochen und ihre Deutung an Hand der obigen Theorie versucht werden.

Praktische Anwendung der Anschauung.

1. Ruß ist nur in kautschukartigen Stoffen aktiv.

Die Erklärung ist äußerst einfach. Entscheidend für die Wirkungsmöglichkeit eines Rußes ist ja das Vorhandensein einer Benetzungstemperatur, oberhalb deren eine Wechselwirkung erst eintreten kann. Diese Benetzungstemperatur liegt etwas oberhalb der Einfriertemperatur, die bei Kautschuk, Oppanol, Buna usw. bei -60° bis -70° liegt, d. h. also noch in einem Gebiet weit unterhalb praktischer Verwendungs- und Verarbeitungstemperaturen; beruht doch ihr „kautschukartiges“ Verhalten auf der freien Beweglichkeit der Ketten-glieder^{1,3)} bei Zimmertemperatur! (Vgl. Abb. 7.)

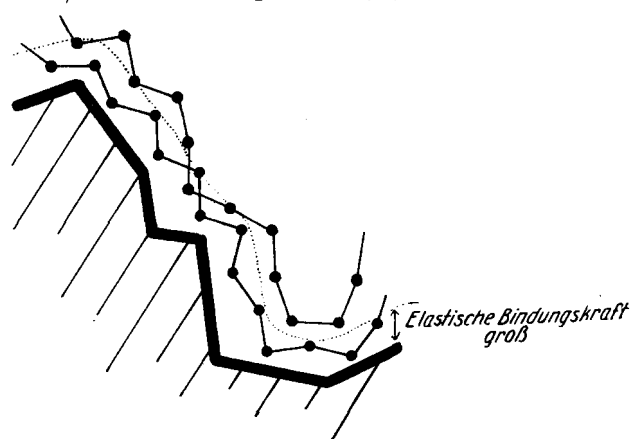


Abb. 7. Ruß-makromolekularer Stoff oberhalb der Benetzungstemperatur. Die leicht beweglichen Kettenglieder sind eingefangen worden.

Polyvinylchlorid dagegen, Polystyrol, Polyacrylderivate, Cellulosederivate, Novolake, Bakelite, Glyptale, Harnstoffharze usw. enthalten Makromoleküle, deren Kettenglieder schwer beweglich sind, ihre Benetzungstemperatur liegt zumeist nicht unterhalb $+50^{\circ}$; im normalen Anwendungsbereich können diese Makromoleküle vom Ruß deshalb nicht benetzt werden, Ruß ist in ihnen „nicht aktiv“ (vgl. Abb. 6).

⁸⁾ Natürlich besitzt stets eine größere Anzahl von Kettengliedern auch unterhalb der Entgasungstemperatur Geschwindigkeiten, die sie zur Ablösung von der aktiven Oberfläche befähigen, wie das Energieverteilungsgesetz zeigt. Hierbei handelt es sich aber nur um Teile des Makromoleküls; die Temperaturen, bei denen alle Kettenglieder zum Verlassen der Oberfläche ausreichende Energiebeträge besitzen, liegen oberhalb der Zersetzungsgrenze des Makromoleküls.

In gleicher Richtung erklärbar ist auch die praktische Erfahrung, daß Thermoplaste in erhitztem Zustand bei Verarbeitungstemperatur (d. h. oberhalb der Einfriertemperatur, wo die Kettengliedbeweglichkeit eine Verformung zuläßt) von Ruß benetzt werden, aber nach Abkühlung auf Zimmertemperatur keinerlei zusätzliche mechanische Verfestigung aufweisen.

2. Ruß verbessert die Festigkeitseigenschaften.

Während bei der Benetzungstemperatur die Kohäsionskraft der benetzenden Moleküle die gleiche Größenordnung annimmt wie die Oberflächenkräfte der Rußteilchen, nimmt mit steigender Temperatur die Zusammenhangskraft der Makromoleküle gegeneinander stetig ab; im Anwendungsgebiet ist daher die Bindung der Makromolekülglieder an die Rußteilchen größer als untereinander. In Abb. 8 ist eine Reißbildung angedeutet, die eintritt, wenn makromolekulare Stoffe über maximale Dehnbarkeit hinaus gedehnt werden. Diese Reißbildung wird um die Enden der Makromoleküle herumlaufen, denn nur auf diesem Wege ist eine Trennung der Moleküle ohne Zerstörung von Hauptvalenzbindungen innerhalb der Kette zu erreichen. Oberhalb der Benetzungstemperatur übertreffen die Kräfte der Rußoberfläche die Kohäsionskräfte der Makromoleküle, deren Ketten und vor allem Endglieder in elastischer Bindung von der Oberfläche festgehalten werden (Abb. 9). Beim Zerreißen sind daher im rußgefüllten Kautschuk größere Kräfte nötig, da nicht mehr die Zusammenhangskraft Makromoleküle gegeneinander überwinden werden muß, sondern die weit größeren Bindungskräfte der Rußoberfläche, welche das Kettenendglied in elastischer Bindung zurückzuhalten trachtet. Makroskopisch betrachtet müßten demnach Zerreißfestigkeit und auch Einreißwiderstand zunehmen. Der Versuch einer quantitativen Beschreibung des soeben Dargelegten erscheint durchaus erfolgversprechend.

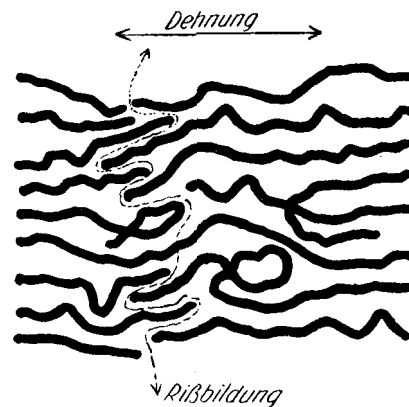


Abb. 8.

Reißbildung bei Dehnung, möglichst unter Vermeidung der Hauptvalenztrennung.

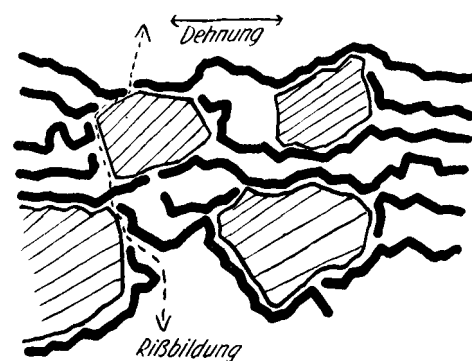


Abb. 9. Trennungsarbeit im Ruß-makromolekularen Stoff vergrößert. Die Ketten-glieder müssen von der Oberfläche abgelöst werden.

3. Reine Ruß-Kautschuk-Mischungen härten beim Lagern nach.

Zur Veranschaulichung dienen Abb. 10—12. Wurde Kautschuk einige Zeit auf der Mischwalze mit Ruß durchgearbeitet, so hat ein großer Anteil der Kettenglieder der Makromoleküle die Rußoberfläche „benetzt“, d. h. wurde von dieser in elastischer Bindung eingefangen. Die mechanische Vermengung muß natürlich nach einiger Zeit abgebrochen werden, also in einem Zustand, bei welchem bei weiterem noch nicht alle Kettenglieder zur Oberfläche in Wechselwirkung treten konnten (Abb. 10). Wird nun der Rußkautschuk gelagert, dann tritt infolge der geringen Umordnungszeit der Kettenglieder (eine Vorbedingung für sog. „kautschukartigen“ Stoff) durch deren Wärmebewegung allmählich steigende Benetzung ein. Kettenglied auf Kettenglied wird von der aktiven Rußoberfläche eingefangen, so daß schließlich der Endzustand in Abb. 12 über Abb. 11 ähnliche Zwischenstufen erreicht wird. Dieser störende Vorgang wird durch Zusatzstoffe vermindert und unterdrückt.

4. Reine Ruß-Kautschuk-Gemische erhitzen sich beim Mischwalzen zu stark.

Schon frühzeitig wurde die frei werdende Benetzungswärme dafür verantwortlich gemacht. Zu dieser Benetzungswärme kommt noch die beim Delinen und Entspannen der

adsorbiert werden, ein Maß für die Stärke der Bindung bildet die Benetzungswärme; bevorzugte Adsorption bedeutet aber auch, daß die Benetzungswärme der Kautschukkettenmitglieder geringer sein muß als die der Mikromoleküle der Flüssigkeit. Durch Messen beider Wärmen kann daher die Fügung einer

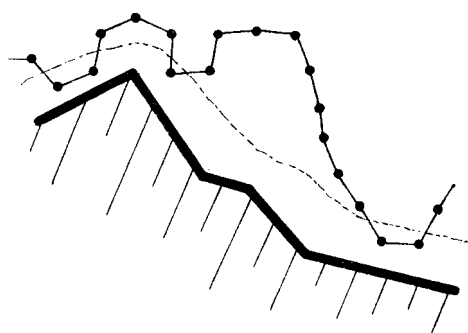


Abb. 10. Makromolekülglieder sind nach Beendigung mechanischer Bearbeitung teilweise eingefangen.

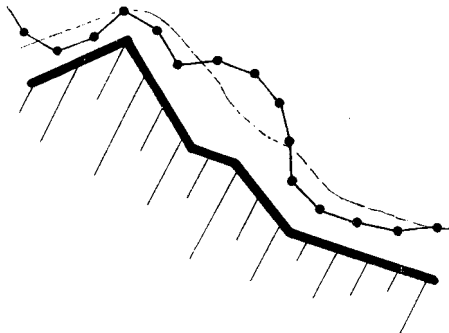


Abb. 11. Die Zahl der eingefangenen Makromolekülglieder wächst allmählich.

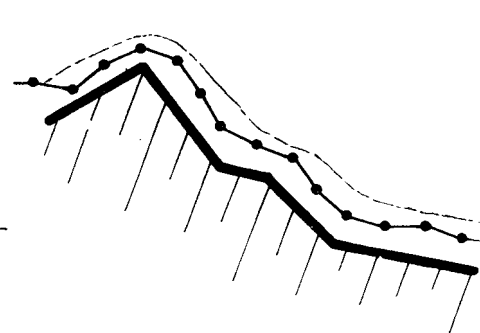


Abb. 12. Alle Makromolekülglieder wurden bei Näherung an die Oberfläche infolge ihrer Temperaturbewegung von dieser eingefangen.

Makromoleküle auf der Walze entstehende Wärme hinzu, so daß beide Einflüsse additiv eine übergroße Erhitzung bewirken, die ebenfalls durch Zusatzmittel herabgedrückt werden muß.

5. Zusatzwirkungen auf Ruß-Kautschuk-Gemische.

Dies besorgen bestimmte mikromolekulare Flüssigkeiten, die nach entsprechenden Vorversuchen zugesetzt werden. Einmal soll durch sie die Aufnahmefähigkeit der aktiven Rußoberfläche für die Makromolekülkettenglieder in genau festsetzbarer Weise verkleinert werden; zum anderen muß die Verminderung der Aufnahmefähigkeit reversibel sein, d. h. Teile der Oberfläche dürfen nur zeitlich, aber nicht endgültig unwirksam werden.

Die erste Forderung ist erfüllt, wenn eine Flüssigkeit gewählt wird, die von der Rußoberfläche bevorzugt adsorbiert wird; auf diese Weise kann in Abhängigkeit vom Prozentsatz der zugesetzten Flüssigkeitsmenge ein verschieden großer Anteil der Oberfläche für die Kettenglieder der Makromoleküle des Kautschuks durch Besetzung mit Mikromolekülen „inaktiviert“ werden.

Die Erfüllung der zweiten Forderung ist in der Methode selbst begründet. Im zeitlichen Ablauf muß eine bestimmte Zone der Rußoberfläche abwechselnd aktiv oder inaktiv sein, d. h. besonders bei Dehnung des Kautschuks müssen sich die aktiven Zonen, an denen die Kettenglieder haften, „abrollen“ lassen. Das wiederum bewirken die Mikromoleküle (Abb. 13–15). Jetzt werden die Versuche nach stetiger Verbesserung der Ruße verständlich; eine sehr große aktive

mikromolekularen Flüssigkeit zur reversiblen Absättigung der Rußoberfläche ergründet werden.

6. Rußzusatz ist in äußerlich weichgemachten makromolekularen Stoffen unwirksam.

Zur Erläuterung mögen zwei Grenzfälle dienen:

1. Die Rußoberfläche besitze die zum Einfangen der Mikromoleküle des Weichmachers stärkeren Kräfte. Das Makromolekül kann in diesem Fall erst mit der Bindung von Mikromolekülen an seine die Starrheit des Moleküls verursachenden polaren Gruppen beginnen, wenn die Rußteilchen ihre Oberfläche vollständig mit Mikromolekülen besetzt haben und zu weiterer Bindung unfähig sind; der Ruß ist also nicht mehr in der Lage, die Kettenglieder der Makromoleküle elastisch zu binden, da alle „Haftstellen“ bereits von den bevorzugten Mikromolekülen besetzt sind.

2. Die Kraft der polaren Gruppen des Makromoleküls möge der Rußoberfläche überlegen sein. In diesem Fall wird zuerst die äußerliche Weichmachung des Makromoleküls erfolgen, es hüllt sich in elastisch gebundene Mikromoleküle ein, worauf nach Absättigung seiner Nebenzvalenzkräfte der Ruß mit dem Fang von Mikromolekülen beginnen kann. Es gelingt ihm aber jetzt nicht mehr, die Kettenglieder der Makromoleküle zu binden, da diese in die Mikromoleküle des Weichmachers eingehüllt sind.

Beide Grenzfälle, die verhältnismäßig selten so stark ausgeprägt sind, veranschaulichen, warum Ruß bei äußerlicher Weichmachung zur Inaktivität verurteilt ist.

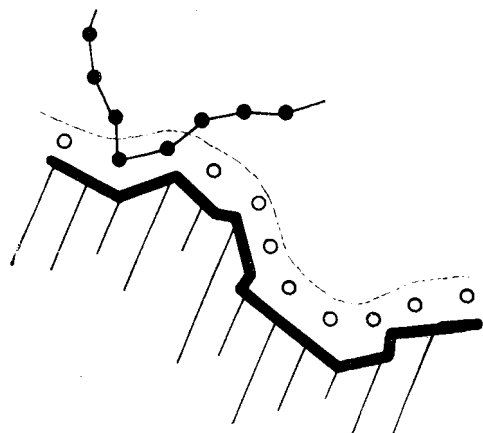


Abb. 13. Zwei Makromolekülglieder finden noch auf der aktiven Oberfläche Platz. Die übrigen „Haftstellen“ sind von Mikromolekülen besetzt.

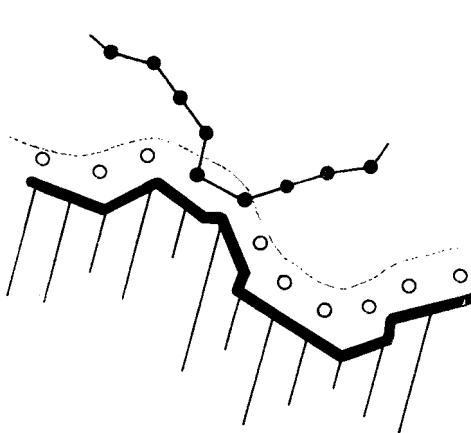


Abb. 14. Die Haftstelle des Kettenglieds hat sich verschoben.

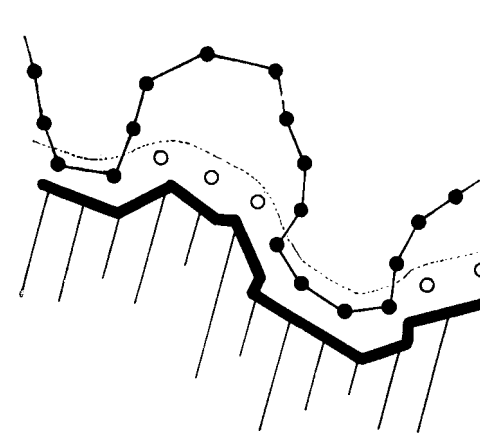


Abb. 15. Infolge Abwanderung von Mikromolekülen ist den Makromolekülkettengliedern die Bildung einer weiteren „Haftstelle“ gelungen.

Oberfläche, teilweise besetzt mit Mikromolekülen, gibt dem an einzelnen Stellen anhaftenden Makromolekülkettenglied die Möglichkeit, bei Dehnung und Entspannung auf der Oberfläche „abzurollen“. Es kann kaum ein Mechanismus gedacht werden, der die mechanischen Eigenschaften vollständiger verbessern könnte.

Damit wird auch eine Auswahl der mikromolekularen Zusatzflüssigkeit ermöglicht: Sie muß von Ruß bevorzugt

7. Unterschiedliche Aktivität der Ruße.

Alle bisherigen Aussagen bezogen sich ausschließlich auf den Mechanismus der Aktivität von Füllmitteln insbes. Ruß. Die Aktivität wurde schlechthin als „elastische Bindung“ von Mikromolekülen oder Makromolekülkettengliedern charakterisiert; über die Unterschiedlichkeit der Rußwirkung wurde nichts ausgesagt; hierzu seien nur die Hauptursachen genauer herausgearbeitet:

1. Die Oberfläche der Ruße kann bei gleicher Kraftentfaltung, rein geometrisch betrachtet, verschieden groß sein.
2. Der Wirkungsbereich der Oberfläche (ihre Reichweite, in den Abbildungen das punktiert abgegrenzte Gebiet) kann sich in den Rußen verschieden stark auswirken⁹⁾.

Durch Messung der Benetzungswärmen, Zerreißeigenschaften u. dgl. kann man beide Einflüsse nicht unterscheiden, da gesteigerte Aktivität sowohl auf vergrößerte Oberfläche als auch verstärkte Kraftentfaltung zurückgeführt werden kann. Hier helfen wahrscheinlich elektronenmikroskopische Untersuchungen weiter; in der Tat konnten *Th. Schoon* u. *H. W. Koch*¹⁰⁾ bereits die Bedeutung der Trachtausbildung von Rußteilchen für ihre Aktivität feststellen. Weitere Forschung in dieser Richtung wird die Klärung dieser Fragen näherbringen.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde eine anschauliche Deutung der Wirkung von Ruß auf Kautschuk gegeben, welche mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt. Dies geschah an Hand von Volumen/Temperatur-Kurven, aus deren Verlauf auf eine

⁹⁾ Als 3. Grund wäre der Einschluss von niedrig- oder höhermolekularen Stoffen bei der Herstellung technischer Ruße zu beachten. ¹⁰⁾ Kautschuk 17, 1 [1941].

sog. „Benetzungstemperatur“ geschlossen wurde, d. h. einen Temperaturbereich, in dem die Kohäsionskraft der Mikro- oder Makromoleküle der Flüssigkeit und die elastische Bindungskraft der aktiven Oberfläche gleiche Größenordnung erreichen. Die Benetzungstemperatur liegt stets oberhalb der Einfrier-temperatur. Da die Einfrier-temperatur bei kautschukartigen Hochpolymeren weit unterhalb der Gebrauchstemperatur liegt, ist Ruß nur in diesen Stoffen bei Zimmertemperatur wirksam. In Glyptalen, Bakeliten, Polystyrolen, Polyvinylchloriden, Cellulose- und Polyacrylderivaten, Harnstoffharzen usw. ist deswegen Benetzung nicht mehr möglich.

Weiterhin wird die Eigenschaftsverbesserung durch Rußzusatz gedeutet und die Unwirksamkeit von Ruß in äußerlich weichgemachten Makromolekülen auf den Wettbewerb der Oberfläche und der polaren Gruppen des Makromoleküls um die Weichmachermikromoleküle zurückgeführt. Darüber hinaus ließ sich eine einfache Prüfmethode für die Aktivitätsunterschiede der einzelnen Ruße entwickeln, über die später berichtet werden wird.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thießen danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Eingeg. 21. August 1941. [A. 76]

Einheitliche Gestaltung indirekter Analysen nach typischen Grundformen

Von Dr. PAUL FUCHS, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig

Staatl. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Tierernährung, Leipzig-Möckern

A. Allgemeines und Zielsetzung.

Den Begriff „indirekte Analyse“ verbindet man für gewöhnlich nur mit dem Gedanken an einige besondere Verfahren zur gewichtsmaßigen Bestimmung von Gemischen aus zwei Halogensalzen, Sulfaten, Carbonaten u. ä., die in chemischen Tabellenwerken¹⁾ seit langem eine erste sichtende Zusammenstellung erfahren haben. Indessen beschränkt sich die indirekte Analyse keineswegs auf diese wenigen klassischen Fälle, sondern findet in der angewandten Chemie hauptsächlich für gänzlich andersartige Gemische (vorwiegend organischer Art) eine erstaunlich vielseitige Anwendung. So ziehen die allgemeine anorganische und organische Technik, die Industrie der Fette und Öle, der Lösungsmittel, die Zuckerindustrie, die Färberei, die Seifenindustrie, oder von den biologisch orientierten Gebieten die physiologische Chemie, die Gärungstechnik, die Agrikulturchemie, die Lebensmittelchemie und andere Zweige indirekte Analysenverfahren in den verschiedensten Ausführungsformen mit Erfolg zu ihren Forschungsarbeiten, zur Betriebskontrolle, für Handelszwecke nsw. heran.

Trotz dieser Unentbehrlichkeit aber waren bis in die jüngste Zeit sowohl die theoretische Behandlung als auch die praktische Gestaltung der einzelnen in Frage kommenden Verfahren durchaus unbefriedigend, weil deren weite Zerstreuung und Verschiedenartigkeit der Erkennung ihres gemeinsamen Wesens als Sonderfälle der allgemeinen indirekten Analyse hindernd im Wege standen, und daher jedes von ihnen nach besonderen, eigens dafür angestellten und oft unnötig komplizierten Überlegungen behandelt wurde. Zu dieser Willkür trat noch eine grundsätzliche methodische Unvollkommenheit, von der weiter unten die Rede sein wird. Da, wo in seltenen Fällen schon Versuche gemacht worden sind, diesen Zustand durch Auffindung einer allgemeiner gültigen Behandlungsweise zu beseitigen^{2-5, 8)}, blieben diese in Anfängen stehen. Die indirekte Analyse läßt sich, wie Vf. dann in einer Reihe von Arbeiten der letzten Zeit dargelegt hat, von noch wesentlich einheitlicheren und einfacheren Gesichtspunkten aus behandeln^{6, 7, 9)}, jedoch war bisher noch nicht das letzte Ziel erreicht worden: eine allgemeingültige Formulierung von einfachstem Inhalt und zugleich von solcher Anschaulichkeit, daß alle indirekten Analysen auf einheitlicher

Grundlage leicht geplant und durchgeführt werden können, und daß außerdem die Resultate, die Gewichtsmengen der gesuchten Komponenten der Gemische, stets unmittelbar aus den beobachteten Meßdaten sich ergeben, ohne Zwischen- oder Umrechnungen, wie sie bisher meist nötig waren.

Die Darstellung eines solcherart vervollkommenen geschlossenen Systems der indirekten Analyse ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

B. Definition, Grundlagen und formale Festsetzungen.

Das Anwendungsgebiet der indirekten Analyse umfaßt Gemische von chemisch sich sehr ähnlich verhaltenden Komponenten; ihr Wesen besteht bekanntlich darin, daß die Einzelmengen der gesuchten Komponenten ohne die hier schwierige Trennung aus den Ergebnissen geeigneter, gemeinsam mit ihnen vorgenommener Operationen berechnet werden. Eine erschöpfende Definition der indirekten Methodik ist bisher nicht gegeben worden; i. allg. brauchbar dürfte die folgende sein.

Definition: „Eine indirekte Analyse liegt vor, wenn an einem Gemisch von n qualitativ bekannten Komponenten n chemische oder physikalische voneinander unabhängige Bestimmungen vorgenommen werden, derart, daß bei jeder von ihnen mindestens 2 Komponenten in Wirkung treten und jede Komponente mindestens an einer der vorgenommenen Operationen teilnimmt, worauf aus der Gesamtheit der mittels der Messungsergebnisse aufzustellenden n Bestimmungsgleichungen die gesuchten Einzelmengen der Komponenten als deren Wurzeln gefunden werden.“

Kennzeichnend für das Wesen indirekter Analysen ist also die Tatsache, daß durch jede der chemischen oder physikalischen Messungen eine Summe von Komponenten erfaßt wird. Die Art der gemessenen Eigenschaften unterliegt theoretisch keiner Beschränkung, von praktischer Brauchbarkeit jedoch sind nur solche Eigenschaften, in denen die einzelnen Komponenten genügend starke relative Unterschiede aufweisen und die sehr genau gemessen werden können. Je größer diese Unterschiedlichkeit ist, um so genauer sind indirekte Analysen ausführbar.

Die summarisch zur Messung gelangenden Eigenschaften können sein

a) bei chemischen Operationen:

Gewichte von chemischen Umwandlungsprodukten; Sättigungsvermögen für Säuren oder Basen, Oxydations- oder Reduktionsvermögen, Fällungsvermögen, Additionsvermögen für Halogene, die letzten vier ausgedrückt in Volumeinheiten (cm³) der für die chemische Messung

¹⁾ Käster-Thiel: Logarithm, Rechentafeln f. Chemiker; Chemiker-Taschenbuch.

²⁾ J. Fugazy Virgili: Die indirekt. Methoden d. analyt. Chemie, 1911.

³⁾ I. Koppel: Chemiker-Kalender 1928, Teil I, S. 17.

⁴⁾ O. Liesche, diese Ztschr. 41, 1156 [1928]; 42, 1109 [1929].

⁵⁾ O. Liesche: Rechenverfahren u. Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie, 1932, S. 109.

⁶⁾ P. Fuchs, Systematische indirekte Analyse, Z. analyt. Chem. 79, 417 [1930].

⁷⁾ P. Fuchs, „Die indir. Maßanalyse in d. organ.-techn. Chemie“, Chem. Fabrik 7, 490 [1934].

⁸⁾ E. Kahane: Remarques sur l'Analyse indirecte, Paris 1934.

⁹⁾ P. Fuchs, Systematische indirekte Analyse II, Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse, Z. analyt. Chem. 121, 305 [1941].