

Das Schmelzen von Rußlösungen

Von Prof. Dr. K. UEBERREITER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Ruße unterschiedlicher Aktivität werden mit Naphthalin und ähnlichen Substanzen gemischt und diese Mischungen geschmolzen. Da ein Überschuß an Schmelze angewendet wird, tritt am Schmelzpunkt ein Volumensprung auf, aus dessen Größe auf die Adsorption der Substanzen an der Rußoberfläche geschlossen wird.

Einleitung

Kautschuk wird durch Beimengen von Ruß verfestigt. Dieser Verfestigung entspricht die beim Vermischen auftretende Benetzungswärme. Die Makromolekeln werden an der Oberfläche der Rußteilchen adsorbiert und damit stärker untereinander verbunden („äußere Verstrammung“ nach F. H. Müller); man kann auch von einer physikalischen Vernetzung im Gegensatz zur chemischen der Vulkanisation sprechen. Die Kettenglieder einer Makromolekel, die die Rußoberfläche benetzt — „seine Solvathülle bildet“ — lassen sich aber auch mit den Molekeln eines äußeren Weichmachers¹⁾ vergleichen, die eine Makromolekel umgeben. Man könnte also auch von einer äußeren Weichmachung des Rußes sprechen. Wollte man die äußere Weichmachung von Hochpolymeren so betrachten wie die Aktivität des Rußes, so müßte man immer den gleichen Weichmacher nehmen und die Makromolekeln variieren. Man könnte von deren „Aktivität“ zum Weichmacher sprechen.

Gummiartige Hochpolymere als „äußere Weichmacher der Rußmakromolekel“ sind aber ein unbequemes Untersuchungsobjekt. Daher sind kleine Molekeln zum Studium vorzuziehen, wenn nicht die mechanischen Eigenschaften der technischen Mischungen erforscht werden sollen. Hier werden „Lösungen“ von Ruß in mikromolekularen Stoffen betrachtet, die etwa den Lösungen von Hochpolymeren in Lösungsmitteln oder äußeren Weichmachern entsprechen. Die Benetzungswärmen usw. von Ruß in Flüssigkeiten sind oft untersucht worden. Das Verhalten dieser Lösungen am Gefrierpunkt aber ist zumindest was den Volumensprung beim Erstarren und Schmelzen der Rußlösung betrifft, noch nicht kritisch geprüft worden. Darüber wird im folgenden berichtet.

Experimentelles

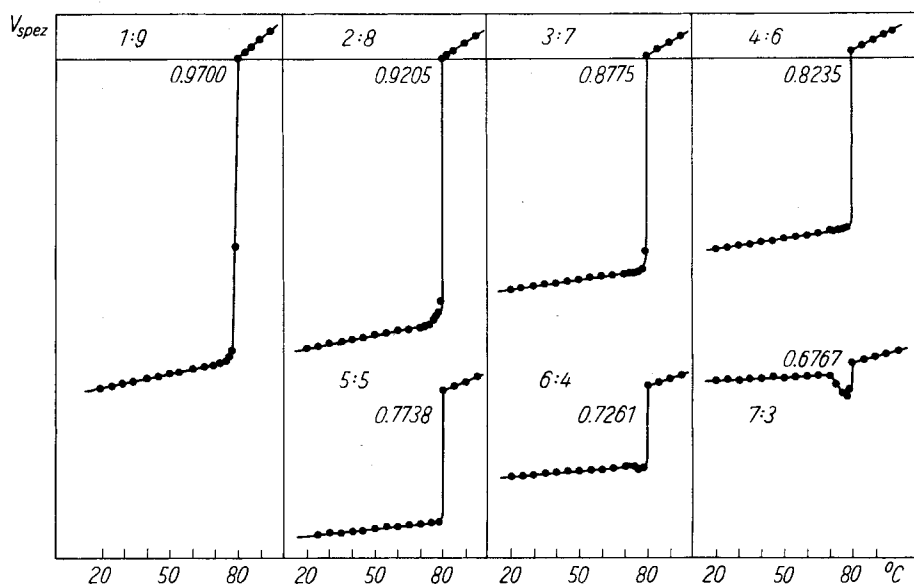
Bei den Volumenmessungen wurde als Lösungsmittel für die Ruße hauptsächlich Naphthalin oder p-Dichlorbenzol benutzt. Dieses läßt sich durch Sublimation bequem in hoher Reinheit erhalten, wie es für das Studium der Vorschmelzerscheinungen oder des Volumensprunges beim Schmelzen besonders wichtig ist. Außerdem liegt seine Schmelztemperatur experimentell sehr bequem.

Die abgewogenen Bestandteile, Ruß und Naphthalin, wurden in einem Mörser möglichst fein verrieben. Diese Mischung wurde in einem mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel im Wasserbad ge-

schmolzen, wobei der Ruß sofort benetzt wird. Der Tiegel mit der Lösung wurde dann schnell vom Wasserbad entfernt und noch einmal kurz mit einem Glasstab bis zur Erstarrung durchgerührt.

Die feste Ruß-Naphthalin-Lösung wurde sodann in ein Dilatometer gegeben und dieses im Vakuum mit Quecksilber gefüllt. Für jede Lösung wurden vier Dilatometer angesetzt, um einen guten Mittelwert zu erhalten. Die Dilatometer wurden dann in einem Thermostaten etwa 18 h, wenn Naphthalin benutzt wurde, bei 70 °C, allgemein ungefähr 10 °C unter dem Schmelzpunkt gehalten. Während dessen schließen sich einige Hohlräume, die bei schneller Kristallisation entstehen können, wozu auch der schwache Druck der Hg-Säule des Dilatometers hilft. Man erhält so sehr genau reproduzierbare Volumenwerte. Nach Abschalten des Thermostaten läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und beginnt die Messungen. Man mißt stationär, d. h. es wird der Endpunkt des Volumens abgewartet. Die Temperaturintervalle betragen etwa 5 °C (s. Bild 1). Kurz unterhalb des Schmelzpunktes ist es zweckmäßig gradweise zu messen, wenn man sich für die Schmelzpunktserniedrigung besonders interessiert. Um den Volumensprung beim Schmelzen genau zu bestimmen, ist das hingegen nicht notwendig, da man diesen durch Extrapolation der Volumengeraden im festen und flüssigen Zustand sehr genau erhalten kann.

Die Volumen-Temperatur-Kurven einer typischen Meßreihe einer Mischung von Ruß Luv 36 mit Naphthalin zeigt Bild 1. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsteilen Ruß : Naphthalin angegeben. Der Volumensprung ΔV wird mit zunehmender Konzentration der Lösung an Ruß immer geringer, um schließlich bei einer Konzentration zwischen 6 : 4 und 7 : 3 bei diesem Ruß völlig zu ver-



[A 719.1]

Bild 1

Schmelzvolumina einiger Ruß-Luv-36-Mischungen mit Naphthalin.
Gew.-% Ruß : Naphthalin

schwinden, bei aktiveren Rußen geschieht das bedeutend früher. Die Gefrierpunktserniedrigung ist bei allen schwach aktiven Rußsorten wie der untersuchten nur gering, sie beträgt etwa 5–10 °C, wie man besonders an der hochkonzentrierten Lösung 7 : 3 sehen kann.

¹⁾ K. Ueberreiter, diese Ztschr. 53, 247 [1940].

Deutung der Kurven

1.) Gefrierpunktserniedrigung

Wenn man die Ruß-Naphthalin-Schmelzen als Lösungen der Ruß-Makromolekel im Naphthalin betrachtet, ist die Gefrierpunktserniedrigung damit eigentlich schon gedeutet. Die adsorbierten Molekeln haben einen niedrigeren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel. Da aber nur ein gewisser Prozentsatz der Lösungsmittelmolekeln die Oberfläche benetzt, wenn die Schmelze im Überschuß vorhanden ist, äußert sich diese Gefrierpunktserniedrigung als Vorschmelzintervall. Außerdem ist die Oberfläche innerhalb der einzelnen Rußteilchen unterschiedlich aktiv. Für die Beurteilung der Aktivität ist deshalb die Gefrierpunktserniedrigung zu wenig genau erfassbar.

2.) Volumensprung beim Schmelzen

Beim Schmelzen eines kristallinen festen Körpers erscheint der Volumensprung am Schmelzpunkt als Unstetigkeit auf der Volumen-Temperatur-Kurve. Auch bei Lösungen tritt er natürlich auf, so auch bei Rußlösungen (s. Bild 1). Die Rußlösung hat aber die Besonderheit, daß Ruß nur infolge seiner aktiven Oberfläche als gelöster Stoff wirkt, beim Schmelzen der Lösung aber nichts zum Volumensprung beiträgt. Das ΔV_{exp} in den Kurven von Bild 1 ist also allein dem Lösungsmittel, in diesem Fall dem Naphthalin zuzuordnen. Da der Anteil des Lösungsmittels in jeder Lösung bekannt ist, läßt sich der zu erwartende Volumensprung ohne weiteres berechnen. Man multipliziert den Volumensprung, der beim Schmelzen von 1 g des reinen Lösungsmittels auftritt mit den in der Lösung enthaltenen Gramm. Diesen Wert wollen wir ΔV_{ber} nennen. Aus Bild 1 läßt sich der tatsächlich beobachtete Volumensprung beim Schmelzen entnehmen, er sei ΔV_{exp} . Ein Vergleich beider Werte ergibt, daß immer

$$\Delta V_{\text{ber}} > \Delta V_{\text{exp}}$$

Diesen Befund kann man durch den Zustand der adsorbierten Lösungsmittelmolekeln, „der Solvathülle des Rußes“, erklären. Ist an sich die Ordnung der Molekeln einer Flüssigkeit dicht am Schmelzpunkt schon quasikristallin, so wird das noch in erhöhtem Maße von den am Schmelzpunkt adsorbierten Lösungsmittelmolekeln gelten. Man wird deshalb kaum fehlgehen, wenn man in erster Näherung zur Abschätzung der Aktivität des Rußes den Volumensprung der adsorbierten Molekeln vernachlässigt.

Berechnung der Adsorption

Auf Grund dieser Annahme läßt sich eine empirische Größe, die Adsorption, ausgedrückt in Prozenten definieren, womit die unterschiedliche Aktivität der einzelnen Rußarten beurteilt werden kann. Bezeichnet man als n_{ad} die Anzahl der an der Rußoberfläche adsorbierten Lösungsmittelmolekeln und mit n ihre Gesamtzahl in der Mischung, so ist die relative Adsorption

$$\text{Ad} = \frac{n_{\text{ad}}}{n} \cdot 100$$

Die Anzahl der in der Lösung noch freien Lösungsmittelmolekeln sei n_f . Dann ist $n_{\text{ad}} = n - n_f$ und

$$\text{Ad} = (n - n_f) / n \cdot 100$$

Der Volumensprung beim Schmelzen der Lösung ist proportional der Anzahl der Molekeln, deshalb ergibt sich schließlich:

$$\text{Ad in \%} = \frac{\Delta V_{\text{ber}} - \Delta V_{\text{exp}}}{\Delta V_{\text{ber}}} \cdot 100$$

Ergebnisse

Die nach der Formel berechneten Adsorptionswerte für die Lösungen der Ruße Luv 36, CK III, Thermax und ELF 5 in Naphthalin zeigt Bild 2. Der Gehalt an Ruß als

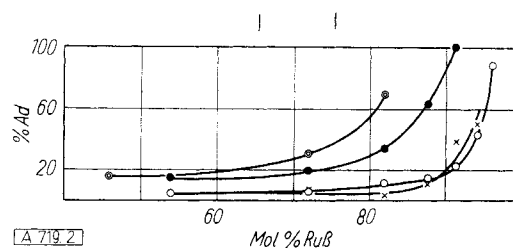


Bild 2

Die Adsorption von Naphthalin aus einer Schmelze mit ● ELF 5, ● CK III, x Thermax und ○ Luv 36

gelöstem Stoff ist des Vergleiches mit einer Lösung wegen in Molenbrüchen ausgedrückt. In Bild 3 ist die Adsorptionskurve der Ruße CK III und Luv 36 in p-Dichlorbenzol aufgetragen. Man kann natürlich auch gegen Gewichtsanteile auftragen.

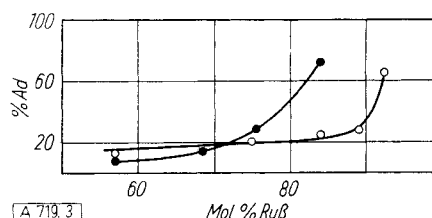


Bild 3

Die Adsorption von p-Dichlorbenzol aus einer Schmelze mit ● CK III und ○ Luv 36

Die vereinfachte Berechnung einerseits und das nicht scharf definierbare System Ruß andererseits verbieten es, die Kurven eingehend zu deuten. Diese haben eigentlich ihren Zweck völlig erfüllt, wenn die einzelnen Rußsorten gegeneinander verglichen werden, insbes. auch diese Ergebnisse mit anderen mechanischen oder sonstigen Daten der Mischungen von technischer Bedeutung. Die Messungen sind nur bis zu Rußgehalten genau, bei denen gerade noch ein Volumensprung beim Schmelzen auftritt und der Ruß in der Schmelze schwimmt. Diese Grenzkonzentration hängt stark von der Aktivität des Rußes ab. Es läßt sich also die Aktivität auch mit Hilfe dieser Grenzkonzentration beurteilen, die sich leicht und ohne besondere Anforderungen an die Genauigkeit der Dilatometer bestimmen läßt. Ein weiterer Vorteil der Schmelzvolumensprung-Kurven ist, daß man eine Reihe von Lösungsmitteln wählen und aus den entsprechenden Adsorptionskurven etwas über die Affinität der Rußoberfläche zum entsprechenden Lösungsmittel aussagen kann. Tabelle 1 zeigt den außerordentlich starken Einfluß der Konstitution des Lösungsmittels auf die Aktivität des Rußes für ein Lösungsverhältnis von Ruß CK III: Lösungsmittel wie 2 : 8.

Naphthalin	19,2
Naphthol	27,0
Naphthylamin	12,0
Nitronaphthalin	9,0
p-Dichlorbenzol	10,0
Chinon	> Grenzkonz.

Tabelle 1

Adsorption in % aus einer Schmelze mit 20 Gew.-% Ruß CK III

Zusammenfassung

Um die relativen Aktivitätsunterschiede der Ruße zu beurteilen, kann ein beliebiges Lösungsmittel gewählt werden; Naphthalin scheint eine geeignete Testsubstanz zu sein. Die Methode der Volumensprünge beim Schmelzen der Rußlösungen ist eine weitere Möglichkeit, um die Aktivität von Ruß zu beurteilen, besonders bei einer Konzentration der benetzenden Molekeln, wie sie in der Praxis tatsächlich vorkommt. Überdies kann man etwas über die

Abhängigkeit der Aktivität von der Konstitution des Lösungsmittels aussagen und dadurch die Konkurrenz der Stoffe beurteilen, die in Mischungen mehrerer Bestandteile zugesetzt sind. Aus diesen Gründen scheint sich die Methode als Ergänzung zu den bereits bewährten zu empfehlen.

Herrn Chemotechniker A. Fleischer und Fräulein M. Motz danke ich sehr für die Ausführung der Messungen.

Eingegangen am 16. September 1955 [A 719]

Optische Eigenschaften polykristalliner Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur

Von Dr. KARL FISCHER und Dr. ARMIN SCHRAM

Zentrallaboratorium der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft, Hamburg

Durch die Wechselwirkungen zwischen polarisiertem Licht und der Materie lassen sich Ordnungszustände, die mit optischer Anisotropie verbunden sind, charakterisieren. Es wird ein polarisationsoptisches Verfahren beschrieben, welches es ermöglicht, die optische Anisotropie und Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur in Systemen mit statistisch angeordneten anisotropen Bereichen gleichzeitig zu bestimmen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde das Schmelzverhalten von Polyäthylen untersucht und sein polarisationsoptischer Zustand charakterisiert.

Prinzip des Verfahrens

Eine Substanz, die in irgendeinem Zustandsgebiet optisch anisotrop ist, wird in einer Zelle aus spannungsfreiem Glas in genau bekannter Schichtdicke mit linearpolarisiertem Licht konstanter Intensität bestrahlt. Das von der Substanz durchgelassene Licht passiert eine zweite Polarisationsvorrichtung, die als Analysator dient und mit konstanter Geschwindigkeit rotiert und trifft schließlich auf ein Photoelement. Die mit dem Photoelement gemessene Lichtintensität wird auf einem Schreiber laufend registriert.

Die Zelle mit der Substanz ist mit Hilfe eines Heizblocks heiz- und kühlbar. Die jeweilige Temperatur wird ebenfalls auf dem Schreiber aufgezeichnet.

Die Versuchsanordnung zeigt Bild 1. Die an der Photozelle gemessene Lichtintensität J schwankt naturgemäß je nach der gegenseitigen Lage der beiden polarisierenden

Glieder dauernd zwischen 0 und einem Maximalwert J_0 bei gekreuzter bzw. paralleler Stellung der beiden Polarisationsvorrichtungen, solange sich keine optisch anisotrope Substanz im Strahlengang befindet. Auf dem Schreiber wird dabei die graphische Darstellung der Funktion

$$J = J_0 \cdot \cos^2 \rho \quad (1)$$

geschrieben, wobei ρ der Winkel ist, um den die beiden Polarisationsvorrichtungen gegeneinander verdreht sind. Der Maßstab, in dem die Veränderlichen dieser Funktion geschrieben werden, kann durch Wahl der Lichtintensität, der Empfindlichkeit von Photozelle und Meßgerät einerseits und durch Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit des Analysators und des Papiervorschubs des Schreibers andererseits beliebig variiert werden.

Lichtverluste durch Absorption oder Streuung in der Substanz verändern den Charakter der aufgezeichneten Kurven nicht. Es verringert sich lediglich die Maximalintensität J_0 um den gestreuten oder absorbierten Lichtanteil. (Der Teil des Streulichtes, der mit verändertem Polarisationszustand durch den Analysator auf die Photozelle gelangen könnte, ist relativ sehr gering und wird hierbei nicht berücksichtigt).

Enthält die Substanz jedoch optisch anisotrope Anteile, so wird der Polarisationszustand des linear polarisierten Lichtes verändert. Die am Schreiber registrierte Lichtintensität schwankt dann im allgemeinen nicht mehr zwischen Null und einem Maximalwert, sondern zwischen einem endlichen Minimalwert und einem Maximalwert.

Bild 2 zeigt ein Probebeispiel an Hand eines Registrierstreifens:

Als Probe dient eine homogene Lösung, in der beim Abkühlen zunächst optisch isotrope Körper (z. B. kubische Kristalle) und bei tieferer Temperatur optisch anisotrope Kristalle in statistischer Anordnung entstehen. Die homogene Probe wird in die Meßzelle eingebracht. Die Empfindlichkeit der Photozelle wird so eingestellt, daß die vom Linienschreiber geschriebenen \cos^2 -Kurven die Breite des Registrierstreifens ausfüllen. Der Papiervorschub und die Rotationsgeschwindigkeit des Analysators werden so gewählt, daß die einzelnen Kurvenzüge relativ eng nebeneinander liegen, da die bekannte Kurvenform weniger interessiert als die seitliche Begrenzung der Kurvenzüge. Ein Umschalter sorgt dafür, daß der Linienschreiber periodisch für kurze Zeiten von der Messung der Lichtintensitäten auf die Messung der Tem-

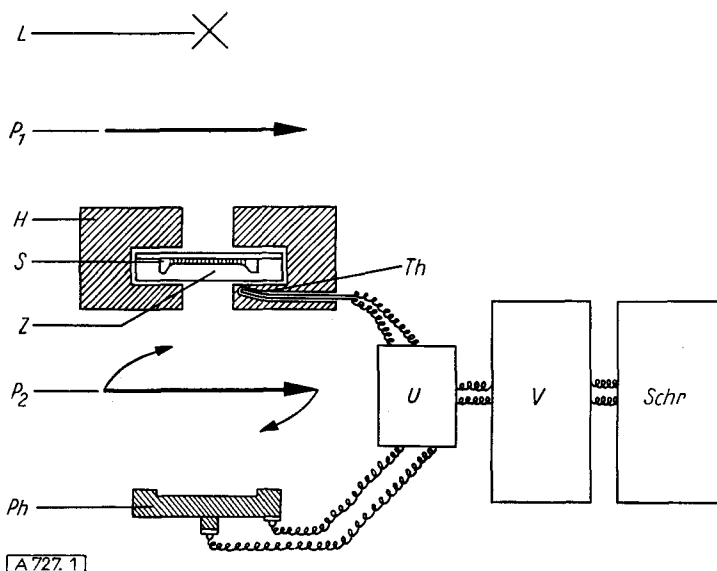


Bild 1

Versuchsanordnung: L Lichtquelle, P_1 als Polarisator dienende Polarisationsvorrichtung, H Heizblock, umschließt Zelle Z mit Substanz S, Th Thermoelement, P_2 als Analysator dienende rotierende Polarisationsvorrichtung, Ph Photoelement, V Verstärker, U Umschalter, Schr Schreiber