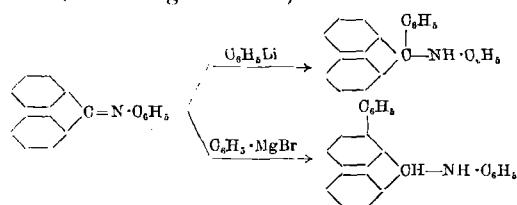
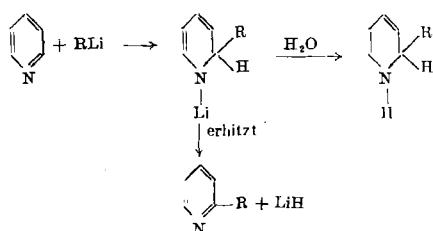


phenon die Lithiumverbindung in 1,2-Stellung und das Grignard-Reagens in 1,4-Stellung addiert<sup>66)</sup>:



Abgesehen von derartigen gegensätzlichen Reaktionsweisen beobachtet man i. allg. auch in der Reihe der C=N-Verbindungen die gesteigerte Additionsfähigkeit der Lithiumderivate, die gegenüber der Anwendung der Magnesiumverbindungen mancherlei Vorteile bietet. So fanden Ziegler u. Zeiser<sup>67)</sup>, daß Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Acridin Lithiumalkyle und -aryle schon bei gewöhnlicher Temperatur in lebhafter Reaktion anlagern. Bei den nachfolgenden Hydrolyse erhält man substituierte Dihydroprodukte, die beim Behandeln mit Nitrobenzol oder anderen dehydrierenden Mitteln in alkylierte bzw. arylierte Pyridinabkömmlinge übergehen. Zu diesen kann man auch unmittelbar gelangen, wenn man die ursprünglich gewonnenen Lithiumaddukte in der Lösung einige Zeit erhitzt, wobei sich Lithiumhydrid abspaltet:



Daß diese der Tschitschibabinschen Reaktion verwandte Umsetzung für die Synthese alkylierter und arylierter Heterocyclen von Bedeutung ist, liegt auf der Hand.

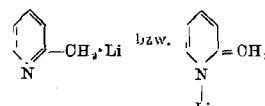
$\alpha$ , n-Butyl-pyridin aus Pyridin: Man fügt gereinigtes und getrocknetes Pyridin unter Stickstoff mit einer äquimolekularen

<sup>66)</sup> Gilman u. Kirby, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1265 [1933]; vgl. ferner Gilman u. Breuer, ebenda **55**, 1262 [1933].

<sup>67)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1847 [1930]; Liebigs Ann. Chem. **485**, 174 [1931]; ferner Walters u. McElvain, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4625 [1933]; Haskell, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 261 [1935].

Menge Butyllithium in Benzol zusammen (größere Mengen allmählich und unter Kühlung) und erhitzt das Reaktionsgemisch im verschlossenen Rohr 3 h auf 90–100°. Der zunächst schmutzig orange gefärbte Röhreninhalt wird etwas dunkler, und Lithiumhydrid scheidet sich als farbloser, feinpulviger Niederschlag aus. Nach dem Erkalten gibt man Wasser hinzu, wobei sich lebhaft Wasserstoff entwickelt. — Die nach dem Waschen mit Wasser erhaltenen benzolische Lösung des  $\alpha$ , n-Butyl-pyridins wird mit Salzsäure extrahiert und die Base aus der Säure in der üblichen Weise abgeschieden. Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit 191–193°.

Auf  $\alpha$ -Alkyl-pyridine ( $\alpha$ -Alkyl-chinoline usf.) wirken die Lithiumalkyle und -aryle unter Ersatz von beweglichem Wasserstoff durch Lithium ein:



Mit der Darstellung dieser Verbindungen werden weitere präparative Wege erschlossen, da durch Umsetzung z. B. mit Alkylhalogeniden neue Derivate gewonnen werden können. So haben Bergmann u. Rosenthal<sup>68)</sup> aus  $\alpha$ -Picolin und Phenyllithium die oben formulierte Lithiumverbindung hergestellt und daraus durch Behandlung mit Äthylbromid und nachfolgende Reduktion des  $\alpha$ -Propyl-pyridins mit Natrium und Alkohol das rac. Coniin synthetisiert.

Seitdem die lithiumorganischen Verbindungen durch Ziegler u. Colonius leicht zugänglich geworden sind, ist in den verflossenen 10 Jahren ein reichhaltiges Material zusammengetragen worden, und die Chemie der Lithiumverbindungen hat eine Entwicklung genommen, die in ihrer präparativen Bedeutung und theoretischen Auswirkung noch nicht abgeschlossen ist. Auf Grund der gesteigerten Reaktionsfähigkeit sowie der Ätherlöslichkeit und -haltbarkeit sind die Lithiumpräparate ein hervorragendes synthetisches Hilfsmittel in der organischen Chemie geworden. Hoffentlich tragen diese Ausführungen dazu bei, daß das Arbeiten mit diesen Reagentien, das noch in den Händen einzelner Forscher liegt, zum Allgemeingut der chemischen Laboratorien wird, und daß die Scheu vor diesen metallorganischen Präparaten überwunden wird.

Eingey. 17. April 1940. [A. 44.]

<sup>68)</sup> J. prakt. Chem. (N. F.) **125**, 267 [1932].

## Über innere und äußere Weichmachung von makromolekularen Stoffen

Von Dr. KURT UEBERREITER

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

### Einleitung.

Auf die Wichtigkeit der Erforschung des festen Zustandes, der bei makromolekularen Stoffen die Gebrauchsform darstellt, ist wiederholt hingewiesen worden<sup>1)</sup>. Die Voraussetzung für eine Deutung der Versuchsergebnisse bildet stets die Kenntnis des Molekülbaues, welche H. Staudinger<sup>2)</sup> durch viele Arbeiten erfolgreich gefördert hat. Die grundlegenden Gedanken über Gläser verdanken wir G. Tammann, dessen Ergebnisse E. Jenckel in weiterem Ausbau auf Kunststoffe übertrug. Auf dem Wissen um diese Zusammenhänge aufbauend, wurden vom Verfasser neue Auseinandersetzungen über den Zustand makromolekularer Stoffe entwickelt, die besonders zu den Vorstellungen W. Kuhs<sup>3)</sup> einen Weg bahnen. Zwei aus den Gedankengängen sich ergebende Themen über die „innere und äußere Weichmachung“ von makromolekularen Stoffen sollen im folgenden behandelt werden.

### Über normale Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.

#### 1. Einfriererscheinungen.

Die Grundlage für später zu schildernde Versuche bilden die Einfriererscheinungen bei Flüssigkeiten (G. Tammann<sup>4)</sup>, E. Jenckel<sup>5)</sup>), deren neueste Deutung kurz wiederholt werden soll<sup>6),7)</sup>.

Wie die Forschungsergebnisse der letzten Jahre beweisen, kommt den Molekülen einer Flüssigkeit eine gewisse Regelmäßigkeit in der Lage und Orientierung gegeneinander zu, welche durch die äußere Form der Moleküle entscheidend beeinflußt und durch die von ihnen ausgehenden Kräfte weiterhin bewirkt wird: Die Flüssigkeit besitzt Struktur. Nach Zerstörung der Struktur durch mechanische Einwirkung wie Ultraschall, durch richtende elektrische Felder oder durch Temperaturänderungen wird die ursprünglich im Gleichgewicht befindliche Struktur nach einer gewissen Zeit, der Relaxationszeit der Struktur, wiederhergestellt. Die Relaxationszeit der Struktur ist oberhalb des Schmelzpunktes bei Flüssigkeiten außerordentlich gering ( $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$  s), so daß die Gleichgewichtseinstellung praktisch augenblicklich erfolgt; unterhalb des Schmelzpunktes, wenn Kristallisation vermieden wird, wächst sie aber zu sehr hohen Beträgen (Wochen, Monaten) an. Bei diesen hohen Relaxationszeiten werden also Einwirkungen, z. B. Temperaturänderungen, welche die im Gleichgewicht befindliche Struktur zerstören, infolge deren langsamer Wiedereinstellung das Auftreten instabiler Zustände verursachen. Da die Entropie ein Maß für die Ordnung ist, bedeutet dies, daß im Gebiet, in welchem die Abkühlungszeit bei Temperaturänderung die Relaxationszeit der Struktur überschreitet, verschieden hohe Entropiebeträge in Abhängigkeit von der jeweiligen Abkühlungszeit „eingefroren“ werden; als weitere Folge treten Nachwirkungs- und Spannungsercheinungen<sup>8)</sup> auf.

<sup>1)</sup> P. A. Thießen, Wissenschaft und Vierjahresplan, Berlin 1937.

<sup>2)</sup> Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. **49**, 858 [1936].

<sup>4)</sup> Der Glaszustand, Voß, Leipzig 1933.

<sup>5)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 202 [1937].

<sup>6)</sup> K. Überreiter, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 361 [1940].

<sup>7)</sup> K. Überreiter, ebenda **45**, [1940] im Druck.

Nimmt man Volumen/Temperatur-Kurven einer einfrierenden Flüssigkeit auf, so kennzeichnet sich das Einfriergebiet durch das Auftreten einer Richtungsänderung auf der Volumenkurve. Das Volumen hängt nämlich sowohl von der mittleren Lage und Orientierung der Moleküle als auch von der Schwingungsweite der Wärmebewegung um diese mittleren Lagen ab. Die Schwingungsamplituden sind ausschlaggebend, einerseits beim kristallinen festen Zustand, da die Moleküle größtmöglich geordnet sind, andererseits bei der eingefrorenen Flüssigkeit unterhalb des Einfriergebietes, wo die räumliche Anordnung der Moleküle in einem von der Abkühlungszeit abhängigen mehr oder minder ungeordneten Zustand eingefroren ist. Oberhalb des Einfriergebietes der Flüssigkeit überlagert sich diesem Volumenanteil der Schwingungen der Einfluß der gegenseitigen Lagen und Orientierungen, da den bei höheren Temperaturen stabilen Anordnungen infolge ihres höheren Energiegehaltes (pot. Energie und Entropie) höhere Grade von Unordnung zukommen; diese ungeordneten Lagen sind daher sperriger und beanspruchen demgemäß ein größeres Volumen als die mehr geordneten Lagen und Orientierungen der Moleküle bei tieferen Temperaturen. Oberhalb des Einfriergebietes, wo diese beiden Einflüsse zusammenkommen, kommt daher den Flüssigkeiten ein größerer Ausdehnungskoeffizient zu als unterhalb, und auf der Volumen/Temperatur-Kurve tritt eine Richtungsänderung auf, durch welche die Lage des Einfriergebietes gegeben wird.

## 2. Flüssigkeit mit „fixierter Struktur“.

Nicht nur normale Flüssigkeiten zeigen jedoch diese durch Einfrieren verursachte Richtungsänderung auf der Volumen/Temperatur-Kurve, sondern auch makromolekulare Stoffe. Bei Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen wird die Einfriertemperatur außerordentlich tief, bei  $-60^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}$ , gefunden<sup>6,8</sup>. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde der Begriff „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ geprägt, welcher eine mühelose Deutung aller besonderen Eigenschaften der Hochpolymeren ermöglicht.

Zur Veranschaulichung denke man sich eine polymerisierbare Flüssigkeit, z. B. Vinylchlorid, 1. unpolymerisiert, 2. in einem geringen Polymerisationsgrad und 3. in hochpolymerem Zustand. Die Moleküle der ersten (normalen) Flüssigkeit sind frei gegeneinander beweglich, ihre Einfriertemperatur liegt daher, entsprechend ihrer großen Beweglichkeit gegeneinander, sehr tief; die in dieser ersten Flüssigkeit noch frei beweglichen Einzelteile sind in der zweiten miteinander verkoppelt, nur noch die endständigen Kettenglieder erfreuen sich größerer Beweglichkeit. Das Einfrieren der jetzt in ihrer Beweglichkeit sehr viel stärker gehemmten Kettenglieder wird daher schon bei höheren Temperaturen erfolgen. Nach Ausbildung einer großen Kettenlänge, in der dritten Flüssigkeit, sind die Kettenglieder alle miteinander verknüpft, die Einfriertemperatur dieser Flüssigkeit wird daher von der Güte der Beweglichkeit der Kettenglieder gegeneinander bestimmt. Da die Zahl der noch freien beweglichen endständigen Kettenglieder (Mikroelemente) im Vergleich zu diesen großen Kettenlängen mit großer Gliederzahl verschwindend gering ist, wird nach Ausbildung einer bestimmten Makromolekülgröße die Einfriertemperatur konstant bleiben und nur noch von der Beweglichkeit oder Starrheit der Mikroelemente der Makrostruktur abhängen. Experimentell wird diese Deutung durch das sprunghafte Ansteigen der Einfriertemperatur bei wachsender Makromolekülgröße mit anschließendem Konstantbleiben bei großen Kettenlängen bestätigt<sup>6</sup>.

Die Bezeichnung „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ soll also versinnbildlichen, daß in einer normalen Flüssigkeit die Einzelteile völlig frei, in einer polymerisierten oder kondensierten Flüssigkeit mit Makromolekülen dagegen durch gegenseitige Verknüpfung verbunden sind, wodurch ihre Beweglichkeit um einen gewissen Betrag herabgesetzt wird. Die Verknüpfung untereinander schafft eben jene Makrostruktur, welche der Sitz der besonderen Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe ist und welche den Mikrobestandteilen gewissermaßen aufgeprägt wird. Das Aussehen der Makrostruktur und die Beweglichkeit ihrer Mikrobestandteile charakterisieren die Eigenschaften des betreffenden makromolekularen Stoffes.

<sup>6)</sup> Dieses Einfrieren im Einfriergebiet darf nicht dem Hartwerden des Kautschuks (infolge von Kristallisation) gleichgesetzt werden, was gelegentlich als „Gefrieren“ bezeichnet wird.

Die Richtigkeit der obigen Darlegungen wurde weiterhin durch die Tatsache bewiesen, daß eine Brückenbildung zwischen den Mikrobestandteilen der Makromoleküle, eine Vernetzung, deren Beweglichkeit erneut herabgesetzt, wodurch sehr starre Makrostrukturen entstehen, deren Mikrobestandteile entweder sehr wenig beweglich oder völlig unbeweglich, also permanent eingefroren, sind (gehärtete Kunstharze, vulkanisierter Kautschuk<sup>6</sup>).

Es ist aber nicht nur möglich, diese Auffassung über den festen Zustand makromolekularer Stoffe auf anschauliche Weise abzuleiten, auch theoretische Betrachtungen über die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten führen zu dem gleichen Ergebnis<sup>7</sup>). Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, sollen nun im folgenden die Probleme der Weichmachung erörtert werden.

## Die innere und äußere Weichmachung von makromolekularen Stoffen.

### 1. Weichmachung. Allgemeines.

Die Bezeichnung Weichmachung ist bei den Kunststoffen auf rein anschaulicher Grundlage entstanden. Ein harter Körper, z. B. ein Glycerin-Phthalsäure-Harz oder Phenol-Formaldehyd-Harz, wird mit verschiedenen Flüssigkeiten versetzt, er wird dadurch weich und knetbar, um schließlich, bei hohen Prozentgehalten an zugesetzten Flüssigkeiten, seine Form völlig zu verlieren und sich aufzulösen. Aber nicht nur der Zusatz von Flüssigkeiten zu einem ursprünglich harten Kunststoff kann seine Weichmachung erzielen, auch die Änderung im Gefüge des Kunststoffes selbst, sein Aufbau aus verschiedenen polymerisier- oder kondensierbaren Grundstoffen bringt ähnliche Wirkungen zustande, indem an Stelle von harten Kunststoffen „plastische“ oder „elastische“, also, äußerlich betrachtet, weichere Substanzen entstehen. Die knappe Schilderung der beiden grundsätzlich möglichen Methoden der Weichmachung läßt ihre gänzlich ursächliche Verschiedenheit klar hervortreten, sie soll im folgenden schärfer hervorgearbeitet werden.

### 2. Innere Weichmachung.

Eine Überprüfung der Zusammenhänge hat an das oben über Flüssigkeiten mit fixierter Struktur Gesagte anzuknüpfen. Wie sich herausstellte, hängt die Beweglichkeit einer Makrostruktur von der Gelenkigkeit ihrer Mikrobestandteile ab; eine Weichmachung irgendwelcher Art muß aus diesem Grunde stets auf einer Erhöhung der Beweglichkeit der Mikrobestandteile beruhen. Der Grad der Beweglichkeit der Mikroelemente wird nun zur Stoffeigenschaft, wenn, wie gezeigt wurde, eine genügende Größe der Makrostruktur erreicht ist. Das Maß für die Beweglichkeit der Mikrobestandteile der Makrostruktur bildet für uns vorläufig am bequemsten die Temperatur des Einfrierbereiches, welche durch die Aufnahme der Volumen/Temperatur-Kurven festgestellt wird. Tiefe Lage des Einfriergebietes geht mit großer Beweglichkeit der Mikroelementen parallel, während eine relativ hohe Lage auf eine größere Starrheit der Makrostruktur, also verminderde Beweglichkeit ihrer Mikroelemente, hinweist.

Die außerordentlich tiefe Lage des Einfriergebietes kautschukähnlicher Stoffe, deren kautschukartige Beschaffenheit unter anderem von ihrer hohen Gliederbeweglichkeit abhängt, weist demnach auf Stoffgruppen mit leichter beweglichen Mikrobestandteilen. Es fallen vor allen Dingen die Kohlenwasserstoffe Butadien, Isopren, Isobutylen, Dimethylbutadien usw. auf. Dem entgegen stehen die Systeme mit schlechter Beweglichkeit der Mikrostrukturelemente und dementsprechend hoher Lage des Einfrierbereiches, Polymerivate aus Styrol, Acrylsäure, Vinylchlorid usw. Auch die letztgenannten Stoffe sind hochelastisch, wenn sie sich oberhalb der Einfriertemperatur ihrer Mikrobestandteile befinden. Sie zählen i. allg. nicht zu den kautschukartigen Stoffen, weil darunter Stoffgruppen verstanden werden, deren Gliederbeweglichkeit so groß ist, daß sie sich bei Zimmertemperatur bereits weit über ihrem Einfrierbereich befinden; ungefähr eine Mittelstellung nehmen Kunstharze mittleren Kondensationsgrades ein<sup>8</sup>.

Ein Rückblick auf das soeben Gesagte eröffnet zugleich die Lösung für das Problem der „inneren“ Weichmachung: Sind die Mikroelemente der einen Makrostruktur starr, die

einer anderen höchst beweglich, dann muß der Versuch unternommen werden, die Mikroelemente des einen mit denen des anderen Stoffes zu kombinieren, mit anderen Worten, in das Gefüge des starren Makrostrukturgerüstes müssen leichter bewegliche Bausteine eingefügt werden, was als „innere“ Weichmachung bezeichnet werden soll.

Ein Versuch soll die Richtigkeit dieser Anschauung prüfen.

Es wurde ein System mit verhältnismäßig gelenkstarren Mikroelementen — Polystyrol — durch Einbau der durch hohe Beweglichkeit ausgezeichneten Mikroelemente des Systems — Polybutadien — in seinem Gefüge „weichgemacht“; Styrol und Butadien wurden unter gleichen Bedingungen für alle Proben polymerisiert. Abb. 1 zeigt das Ergebnis: Das reine, gelenkstarre Polystyrol friert schon

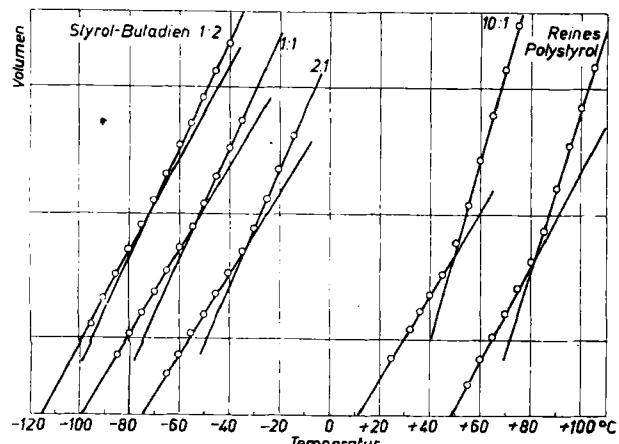


Abb. 1. Innere Weichmachung.  
Mischpolymerisat Styrol-Butadien. Volumen.

bei sehr hoher Temperatur, entsprechend der geringen Beweglichkeit seiner Mikrostrukturelemente, bei +83° ein; trifft auf 10 Moleküle Styrol ein Molekül Butadien im Makromolekül, dann wird dessen Beweglichkeit bedeutend erhöht und demgemäß die Einfriertemperatur um 33° auf +50° herabgesetzt. Ein Aufbau der Makrostruktur aus je zwei Molekülen Styrol und einem Molekül Butadien ergibt bereits eine außerordentliche Erhöhung der Gliederbeweglichkeit. Die Einfriertemperatur dieses Mischpolymerisates liegt 110° tiefer als die des reinen Polystyrols, bei -33°. Butadien und Styrol im Verhältnis 1:1 in der Makrostruktur bilden ein erneut beweglicheres System mit einer Einfriertemperatur von -54°, die schließlich bei der letzten Probe von zwei Molekülen Butadien auf ein Molekül Styrol infolge der hohen Beweglichkeit der Glieder dieser Makrostruktur auf -70° absinkt. Rein äußerlich betrachtet würde man die letzten Proben als einen „synthetischen Kautschuk“ bezeichnen können, sie sind, da ohne Zusatz, glasklar und hoch springelastisch.

In welchem Maße sich die Lage des Einfriergebietes verschiebt, ob linear oder mit Sprüngen, die meist bei der Zusammensetzung 1:1 (z. B. Styrol-Maleinsäureanhydrid) liegen, ist für das Prinzip der inneren Weichmachung von untergeordneter Bedeutung; die Bildung der Mischpolymerivate kann also kurz als Lösung des Problems der inneren Weichmachung bezeichnet werden. Die Beweglichkeit der Mikrogläder der Makrostruktur ist beim gleichen Grundsystem von der Art des Substituenten abhängig, größeres Untersuchungsmaterial liegt zwar darüber vor, doch lassen sich feste Regeln noch nicht herausschälen. Das System Polystyrol-Butadien ist nur ein Beispiel unter vielen, welches wegen der extrem unterschiedlichen Beweglichkeit der beiderseitigen Mikrobestandteile herausgegriffen wurde.

### 3. Äußere Weichmachung.

Bei der inneren Weichmachung wird also das Gefüge der Makrostruktur durch systematische Herausnahme der starren Mikroelemente und ihren Ersatz durch leichter bewegliche in seiner Beweglichkeit erhöht. Bei einer vernetzenden Polymerisation oder Kondensation würde die Abnahme des Vernetzungsgrades einer inneren Weichmachung gleichzusetzen sein, da, wie oben geschildert wurde, hierdurch die Beweglichkeit der Mikroelemente erhöht wird<sup>6)</sup>.

Im Gegensatz dazu befindet sich die äußere Weichmachung, sie beruht auf einer Einfügung von Lösungsmitteln oder ähnlichen aktiven Stoffen. Die Lösungsmittelmoleküle

dringen zwischen die Makromoleküle ein und lockern das auf ihnen aufgebaute Gefüge auf. Durch Anlagerung an bestimmten Stellen werden die den starken Zusammenhalt des Makromolekülgerüstes bewirkenden Kräfte durch Solvatisierung gebunden, sie können daher die Mikroelemente nur in verminderter Maße festhalten, deren Beweglichkeit wird also erhöht. Im extremen Falle löst sich das Gefüge der Makrostruktur auf, die Makromoleküle gehen in Lösung.

Bei Makrostrukturen, welche stark vernetzt sind, kann ein Auflösen durch das Lösungsmittel nicht erfolgen, diese Stoffe sind daher unlöslich. Andererseits ist aber Unlöslichkeit kein überzeugender Beweis für das Vorliegen einer Netzstruktur; manche polare Gruppen, wie die Carboxylgruppe in der Acrylsäure oder die Nitrogruppe im Nitrostyrol, üben starke Restvalenzkräfte aus, die Kohäsion der Makromoleküle wird so stark, daß kein Lösungsmittel in die Zwischenräume eindringen kann, der Stoff wird unlöslich.

Werden einem makromolekularen Stoff, welcher ein Eindringen irgendeines niedrigmolekularen Lösungsmittels gestattet, steigende Mengen Lösungsmittel zugesetzt, was als äußere Weichmachung bezeichnet werden soll, dann bedeutet dies für seine Mikrostrukturelemente eine Erhöhung der Beweglichkeit. Diese ist aber verbunden mit einer Herabsetzung der Lage des Einfrierbereiches; Stoffe mit stark weichmachenden Eigenschaften werden demgemäß die Lage des Einfriergebietes in erheblichem, Substanzen mit geringer weichmachender Wirkung in schwächerem Maße herabsetzen.

Eine experimentelle Prüfung dieser Auffassung wurde an zwei verschiedenen Systemen, an einem Kohlenwasserstoffpolymerisat und einem Kondensatharz vorgenommen. Abb. 2 zeigt die

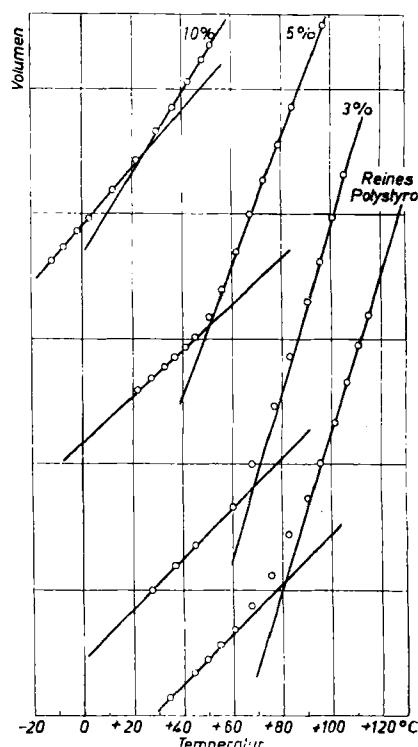


Abb. 2. Äußere Weichmachung.  
Polystyrol mit steigendem Prozentgehalt an Äthylbenzol. Volumen.

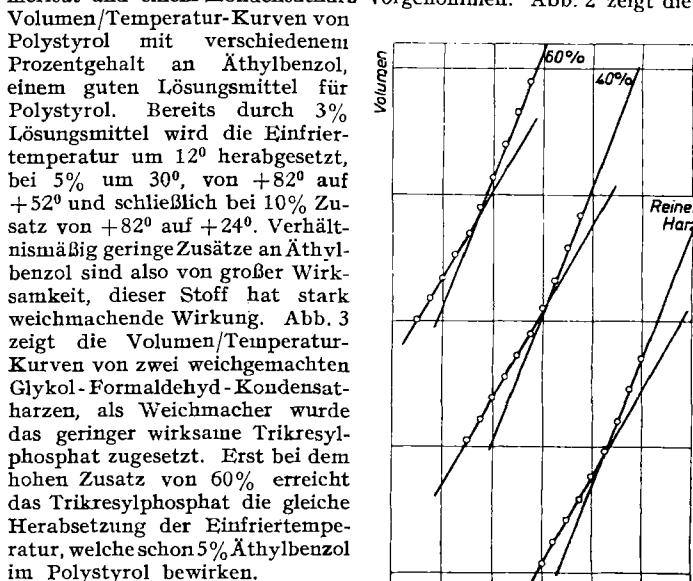


Abb. 3. Äußere Weichmachung.  
Glykol-Formaldehyd-Harze mit steigendem Prozentgehalt an Trikresylphosphat. Volumen.

einfacher Weise durch Aufnahme der Volumen/Temperatur-Kurven gemessen, die Richtigkeit der obigen Auffassung durch die Experimente bewiesen.

### Schluß.

Die Nützlichkeit dieser Anschauungen über das Wesen der makromolekularen Stoffe durch ihre Charakterisierung als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur geht aus der Möglichkeit hervor, aus so einfachen Messungen, wie Volumenmessungen, neue weitgehende Schlüsse über die Eigenschaften der untersuchten Stoffe zu ziehen. Der Vergleich der Lage des Einfrier-

gebietes der makromolekularen Stoffe ermöglicht jetzt, die Ableitung von Regeln über die Beweglichkeit der Mikroelemente aufzustellen, indem der Einfluß der verschiedenen Komponenten systematisch untersucht wird. Obwohl wir erst am Anfang dieser Entwicklung stehen, ist doch zu hoffen, daß durch diese Anregung zu Volumenmessungen die Menge des zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials einmal den zu seiner systematischen Durchsicht nötigen Umfang erreichen wird.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thießen danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eing. 20. März 1940. [A. 33.]

## Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung

Von Dr. HELMUT SIEGERT, Laboratorium Giuliniwerke Ludwigshafen/Rh.

**T**onerdenatron, wie der technische Ausdruck für Natriumaluminat lautet, tritt als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Tonerde auf, und zwar bei allen bekannten alkalischen Aufschlußverfahren.

Die Tonerde wird aus Bauxit oder einem ähnlichen Rohstoff gewonnen. Nach der sog. pyrogenen Arbeitsweise wird das Mineral mit Soda bei Temperaturen um  $1000^{\circ}$  aufgeschlossen und die Tonerde in wasserlösliches Aluminat übergeführt. Das Sintergut wird dann ausgelaugt und die Lösung von den Verunreinigungen, dem sog. roten Rückstand abgetrennt. Aus der klaren Lösung kann, gegebenenfalls nach Entchromung und Entkieselung, das Tonerdenatron durch Eindampfen in festem Zustand ausgeschieden werden. Nach dem naß-chemischen Tonerdeverfahren von Bayer wird das Rohmaterial mit Ätznatronlauge im Autoklaven bei  $\sim 180^{\circ}$  wenige Stunden behandelt und die Lauge filtriert. Auch hier kann ebenfalls durch Verdampfen die fertige Aluminatinasse gewonnen werden. Das technische Produkt enthält, wenn es keiner besonderen Zwischenbehandlung unterzogen wurde, Verunreinigungen an Soda und geringen Mengen Kieselsäure. Bei der Herstellung von reinen Produkten geht man meist nicht von Bauxit, sondern von Tonerde oder Tonerdehydrat aus und setzt diese mit Alkalien um. So entsteht entweder durch Sintern von Tonerde mit Soda bei höheren Temperaturen oder Schmelzen von Hydrat mit Ätznatron ein Aluminat von guter Qualität und zufriedenstellender Reinheit.

Tonerdenatron ist ein weißes, schwer kristallisierendes Produkt, das in Wasser sehr leicht löslich ist und alkalisch reagiert. 100%iges Tonerdenatron enthält 62,2% Tonerde und 37,8% Natron, entsprechend seiner Formel:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Jedoch wird ein solches Aluminat in der Regel nicht dargestellt, da es sich zu leicht unter Abscheidung wasserunlöslicher Tonerde zersetzt und nicht längere Zeit gelagert werden kann. Will man größere Beständigkeit erzielen, muß man dem Fertigprodukt ein Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,2 - 1:1,3$  geben, da zur Aufrechterhaltung einer größeren Haltbarkeit ein kleiner Überschuß an Alkali vorhanden sein muß. Der Gehalt an freiem Natron schützt die Masse beim Lagern vor dem Zerfallen und gibt ihrer Lösung eine gewisse Beständigkeit bei höheren Konzentrationen. Eine hochgrädige Aluminatlauge von  $35^{\circ}$  Bé aufwärts ist bei einem Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,25$ , wenn sie nicht gerührt oder sonstwie bewegt wird, tagelang haltbar. Mit steigender Verdünnung tritt aber eine unverhältnismäßig stark zunehmende Zersetzung ein, die bis zur vollständigen Ausscheidung des Tonerdehydrates führt. Natürlich könnte man durch weitere Zugabe von Natron diese Erscheinung unterbinden. Aber in dieser Eigenschaft des Tonerdenatrons, bei größerer Verdünnung weitestgehend zu hydrolysieren, liegt gerade sein technischer Wert. Es scheidet sich nämlich ein Tonerdegel ab, das äußerst aktiv ist und starke adsorbierende Kräfte entwickelt. Deshalb wird es zu den mannigfaltigsten Arbeiten in chemischen und anderen Betrieben herangezogen. Wenn aus Wasser und anderen Lösungsmitteln noch die kleinsten Verunreinigungen ausfällt werden sollen, erfüllt es diese Aufgabe in vielen Fällen. Da das Aluminat bei der Hydrolyse neben dem aktiven Gel gleichzeitig noch Ätznatron in Freiheit setzt, kann es zusammen mit seinen adsorbierenden Fähigkeiten noch die verschiedensten Nebenwirkungen verbinden. Es ist deshalb in einer großen Anzahl von Industriezweigen bekanntgeworden, und auf Grund seiner besonderen Merkmale wird ihm noch eine Reihe weiterer Gebiete erschlossen werden.

Im folgenden wird seine Anwendung in der Wasserreinigung, in der Reinigung von Schmierölen, zum Imprägnieren von Geweben, in der Zuckerindustrie und in der Papierindustrie beschrieben.

### Tonerdenatron in Verbindung mit dem Kalk-Soda-Verfahren zur Wasserenthärtung.

Es ist bekannt, daß der Magnesiagehalt des Wassers schwieriger zu beseitigen ist, längere Absetzzeiten und mehr Fällungsmittel verlangt. Magnesiumhydroxyd bleibt leicht in kolloidem Zustand und gelöst mit dem Wasser durch die Enthärtungsanlage als Suspension hindurch. Bei Anwendung koagulierender Mittel kann man diese Mißstände beheben; eine Zeitlang wurde Aluminiumsulfat mit gewissen Erfolgen verwendet, später aber hat man ihm das Tonerdenatron vorgezogen, das ein alkalisches Salz ist, so daß die gesteigerten Mengen an Neutralisationsreagentien, die die Aluminiumsulfatbehandlung zur Freimachung der Tonerde erfordert, wegfallen. Weiterhin kann infolge seines Natrongehaltes das Aluminat an den Enthärtungsvorgängen teilnehmen, wodurch sich die Zugabe aller zur Enthärtung dienenden Mittel entsprechend vermindert. Tonerdenatron wirkt nicht angreifend auf Eisen, und es brauchen bei seiner Anwendung keine Vorsichtsmaßregeln getroffen zu werden. Eine bestehende Kalk-Soda-Anlage bedarf keiner Abänderungen oder besonderer Vorrichtungen, wenn sie auf die Beschickung mit Tonerdenatron umgestellt werden soll.

Die Anwendung des Aluminates geschieht am besten in Form einer Lösung, die man unter Röhren dem Prozeß zuführt. Die Aluminatlauge kann auch in einem Bottich zusammen mit der Soda als Mischlösung angesetzt werden. Nur ist es nicht zu empfehlen, das Tonerdenatron mit der Kalkmilch zusammenzubringen, bevor die Enthärtungsmittel zur Anwendung kommen, sondern erst in dem zur Enthärtung dienenden Behälter selbst. Es ist auch möglich, alle drei Reagenzien in gepulvertem Zustand als Mischung dem unbehandelten Wasser zuzusetzen.

Durch den Gebrauch von Tonerdenatron in Verbindung mit dem Kalk-Soda-Prozeß wird eine ganze Reihe von Verbesserungen für dieses Enthärtungsverfahren geschaffen. Der Fällungsvorgang läuft schneller und vollständiger ab, die Filtrations- und Absetzgeschwindigkeiten steigen an. Auf Grund dieser Gesichtspunkte erhöht sich auch die Leistungsfähigkeit einer bestehenden Anlage bei Umstellung auf Aluminatgebrauch beträchtlich. Ferner ist die damit verbundene weitgehende Entfernung der Magnesiumsalze hervorzuheben, durch die alle mit der Gegenwart von Magnesiumverbindungen im Wasser verknüpften Schwierigkeiten in Wegfall kommen. Gleichzeitig wird auch die Kieselsäure abgeschieden, eine Erscheinung, auf die noch später eingegangen werden soll. Tonerdenatron verhindert eine Verzögerung der Magnesiafällung und damit die Ablagerungen in den Rohrleitungen, Injektoren, Wasserpumpen usw. Die Filter bleiben länger betriebsfähig und brauchen nicht so häufig rückgespült zu werden. Außerdem werden durch die Tonerdeflocken alle Trüben, färbende Schmutzstoffe und Kolloide weitgehend adsorbiert und somit beseitigt. Durch die vollständigere Enthärtung, die man durch das Kalk-Soda-Aluminat-Verfahren erreicht, wird auch der Verbrauch an Natriumphosphat in Hochdruckkesselbetrieben herabgesetzt. Natriumaluminat kann ruhig in den Kessel selbst gelangen, denn es bringt keine Nachteile mit sich, sondern muß sogar dort erwünscht sein, da in seiner Gegenwart die Kieselsäure abgeschieden wird, Schautibildungen verringert werden und es nicht zur Bildung von hartem Kesselstein kommt.

Durch alle diese Vorteile wird das Kalk-Soda-Verfahren durch die Verbindung mit den Vorteilen des Tonerdenatrons bedeutend verbessert, ohne daß die Kosten der neuen Arbeitsweise dadurch merklich gesteigert werden. Dieser Weg zur Enthärtung von Wasser wird in zahlreichen Industriezweigen beschritten, von denen Wäschereien und andere Seife verarbeitende Betriebe, dsl. Färbereien, Textilfabriken, Papiermühlen und weitere chemische Fabriken zu nennen sind. Ferner benutzt die Industrie dieses Verfahren zur Aufbereitung von Wasser für Kühlzwecke und besonders zum Enthärten von Kesselspeisewasser.