

im In- und Ausland abgedeckt. Die Anmeldungen sind größtenteils aus zeitbedingten Gründen noch nicht bekannt gemacht worden, in einigen Fällen haben sie aber bereits zu Patenten geführt. Diese Patente bzw. Patentanmeldungen sind ausschließlich aus dem Werk Leverkusen der I. G. Farbenindustrie (jetzt Farbenfabriken Bayer) hervorgegangen.

In der Nachkriegszeit wurden die Arbeiten auf dem vorerwähnten Harzgebiet wieder aufgenommen und z. Teil neue Erkenntnisse gewonnen, über die aber erst in späterer Zeit berichtet wird. Wir hoffen, daß durch die befohlene Demontage der Fabrikationsanlagen die Weiterentwicklung unseres Arbeitsgebietes nicht für dauernd unterbunden wird.

Eingeg. am 23. Febr. 1948. [A 100].

# Die Polymerisation der einfach-molekularen silicium-organischen Grundverbindungen

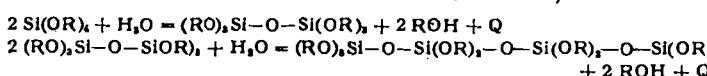
## Organische Kieselsäure-Verbindungen

### IX. Mitteilung

Von Doz. Dr. habil. LUISE HOLZAPFEL, aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem

Die Polymerisation niedrig molekulärer Si-organischer Grundverbindungen<sup>1)</sup> läßt sich durch Zusatz verschiedenartigster Stoffe<sup>2,3)</sup> beeinflussen, so u. a. durch wasserentziehende Mittel zur Kondensationsbeschleunigung. Die kontrollierte Polymerisation soll zuerst Hyde<sup>4)</sup> gelungen sein (vgl. auch<sup>5,6,7)</sup>).

Der einfache Polymerisationsvorgang durch Verseifung eines Kieselsäure-Esters verläuft z. B. nach dem Schema<sup>8)</sup>



Hierbei ist es möglich, die Polymerisation zu lenken, indem man z. B. zu einem Ester ( $\text{Si(OR)}_4$ ) wäßrigen Alkohol zugibt<sup>9)</sup>, wobei die Wassermenge so bemessen werden kann, daß je nachdem höhere oder niedere Polymerisationsstufen erreicht werden, wie z. B. von Konrad, Bächle und Signer<sup>10)</sup> bei der Herstellung von Kieselsäureestern gezeigt wurde. Wenn eine Polymerisation stattfindet, ist die Verseifungs- und Kondensationsreaktion mit einer starken positiven Wärmetönung verbunden. Ob eine Polymerisation stattfindet, ist von der Art der Wasserzugabe abhängig, wenn z. B. mit Wasser verseift wird. An der starken Erwärmung des Reaktionsgemisches kann der Verlauf der Reaktion verfolgt werden. Es ist andererseits möglich, daß bei einer nicht sachgemäßen Wasserzugabe eine Flockung der Kieselsäure eintritt ohne Kondensation bzw. Polymerisation zu höheren polymeren Estern, was an der geringen Wärmeabgabe erkennbar wird (Bild 1).

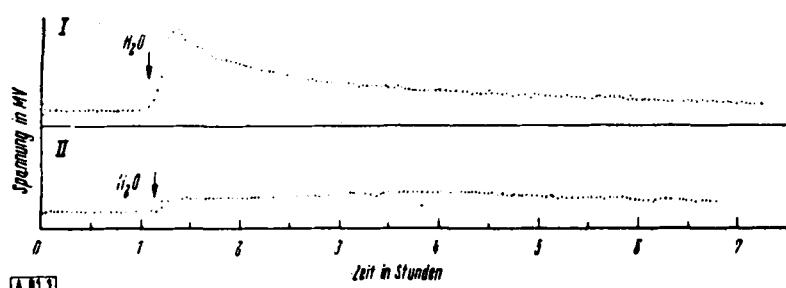


Bild 1  
I.  $\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  verseift und polymerisiert.  
II.  $\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  geflockt, nicht homogen, nicht polymerisiert.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1029 [1873]; Liebigs Ann. Chem. 173, 151 [1874]; Khotinsky u. Sereginhoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2946 [1908]; Howard, W. Post u. Charles H. Hofrichter jr., J. org. Chemistry 5, 572 [1940]; F. St. Kipping u. L. L. Lloyd, chem. Soc. [London] 79, 1449 [1901]; K. A. Andrianow, O. T. Gribanova u. M. A. Kamenskaja, Russ. P. 53544 [1938]; Andrianow, K. A. C. R. (Doklad) Acad. Sci. U. R. S. S. 28 (N. S. 8) 66–69 [1940]; Hans Kaufmann, F. P. 684814 [1928]; W. C. Schumb u. D. Holloway, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2753 [1941]; W. C. Schumb u. C. M. Saffer jr., ebenda 63, 93 [1941].

<sup>2)</sup> Brevet d'Invention Gr. 14.-Cl. Nr. 867, 507 [1941]; (Thomson-Houston); Nr. 878234 (Cerning Glass Werks) [1943].

<sup>3)</sup> L. Holzapfel, Glastechn. Ber. 21, 14 [1943]; Kautschuk und Gummi 1, 89–93 [1948].

<sup>4)</sup> Chem.-Arb. 67, 250 [1944].

<sup>5)</sup> M. M. Kotov, J. anorg. Chem. XII 1435 [1939] russ.

<sup>6)</sup> K. A. Andrianow, Patent SNK/CCR Nr. 55899 Kl. 39 b, 22 [1939].

<sup>7)</sup> E. G. Rochow u. W. F. Gilham, J. Amer. Chem. Soc. 63, 798–800 [1941].

<sup>8)</sup> Vgl. hierzu: Abegg, Anorg. Chemie III, [1909].

<sup>9)</sup> D. R. P. Nr. 512716 (1927) I. G. Farbenindustrie; Kallnin, M. N. C. R. (Doklady) Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. (N. S.) 18, 433–34 [1938].

<sup>10)</sup> E. Konrad, Bächle, U. Signer, Ann. Chem. 474, 280 [1929].

Diese Flockungsprodukte sind im wesentlichen auf Grund zu schneller Verseifung und zu hoher örtlicher Konzentration der Kieselsäure bzw. des Wassers aus kolloidaler Kieselsäure entstanden, bei der, die OH-Gruppen enthaltende Kieselsäure infolge ihrer Unlöslichkeit im Ester, ausfällt und nur äußerst langsam zu reinem  $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$  weiter kondensiert. Dies kann an einer minimalen Wärmeabgabe in der Zeiteinheit verfolgt werden. Dagegen bleiben die partiell verseiften assoziierten Estermoleküle in Lösung und kondensieren sofort, erkenntlich an der Wärmetonung.

Diese Beobachtungen befinden sich keinesfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen von P. A. Thiessen und O. Koerner<sup>11)</sup>, wie es

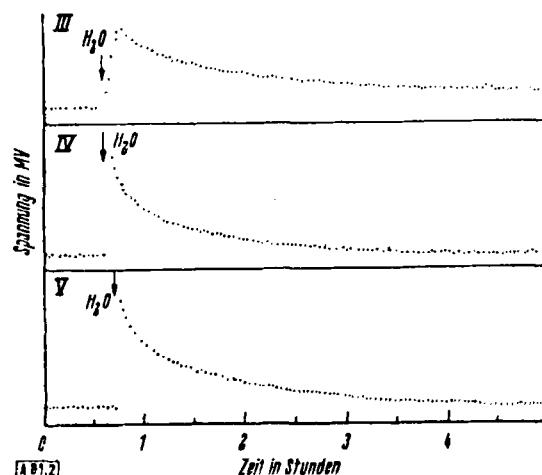


Bild 2  
Siliciumester +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  verseift. III.  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ; IV. o-Silicoameisensäureäthylester; V. o-Silicopropionsäureäthylester.

vielleicht im ersten Augenblick erscheinen mag. Die Kurve II ist vielmehr eine ausgezeichnete Bestätigung dieser langsamen Fällung der  $\text{SiO}_2$ -Hydrate. Andererseits ist die von den genannten Autoren erwähnte rasche Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht identisch mit der schnellen Wärmeentwicklung bei der Polymerisationsreaktion, da bei der letzteren keine  $\text{SiO}_2$ -Hydratfällung erstrebt wurde, sondern der Kondensationsvorgang der partiell-substituierten Ester die Wärmeentwicklung bestimmte. Wenn also Thiessen und Koerner von einer Begünstigung der Entstehung grober Partikeln bei dem langsamen Fällungsvorgang des  $\text{SiO}_2$ -Hydrates sprechen, so schließt dies in einem anders gelagerten Fall nicht die Bildung höherer Polykondensate aus. Es handelt sich hier eben um zwei ganz verschiedene nebeneinander laufende Vorgänge – die Verseifung und die Kondensation – wobei allein die Art der  $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe bei gegebener Temperatur über das entstehende Endprodukt entscheidet. Die verschiedenen Ester unterscheiden sich voneinander z. T. durch eine Induktionsperiode beim Verscifen, wie aus den Kurven III, IV und V ersichtlich ist (Bild 2).

Und zwar hat der reine Tetraäthylester eine Induktionsperiode gegenüber den substituierten Kieselsäure-Derivaten, wie

<sup>11)</sup> P. A. Thiessen u. O. Koerner, Z. anorg. allg. Chem. 182, 843 [1929].

$\alpha$ -Silico-ameisensäureäthylester oder  $\alpha$ -Silico-propionsäureäthylester.



Ester mit einer Induktionsperiode zeigen dieselbe verstärkt bei Zugabe mehrwertiger und höherer Alkohole beim Verseifungsvorgang (Bild 3, VI, VII, VIII, VIII, IX).

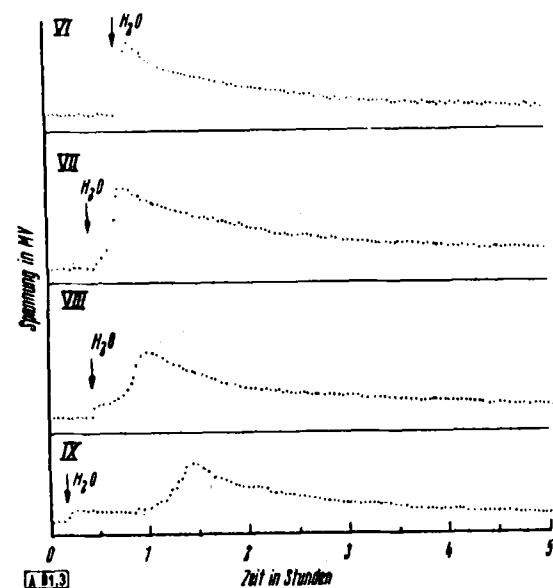


Bild 3  
Induktionsperiode.  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  in Gegenwart verschiedener Alkohole mit  $\text{H}_2\text{O}$  verseift. VI. Methylalkohol; VII. Athylalkohol; VIII. Butylalkohol; IX. Glykol.

Diejenigen Ester, die beim Polymerisieren keine Induktionsperiode zeigen, sind dagegen auch weitgehend unabhängig von dem als Verdünnungsmittel zugesetzten Alkohol (Bild 4, X–XV).

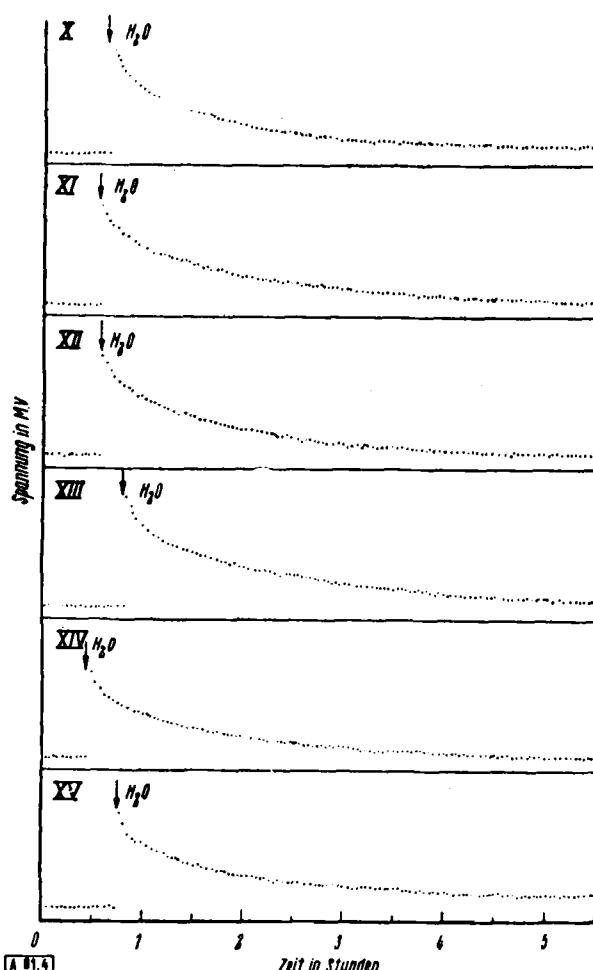


Bild 4  
 $\alpha$ -Silicopropionsäureäthylester mit verschiedenen Alkoholen durch  $\text{H}_2\text{O}$  verseift. X. Methylalkohol. XI. Butylalkohol. XII. iso-Butylalkohol. XIII. Amylalkohol. XIV. iso-Amylalkohol. XV. Glycerin.

Die Induktionsperiode läßt sich bei verschiedenen Estermixungen jedoch herabsetzen, wenn Elektrolyte zur Verseifung an Stelle von reinem Wasser zugesetzt werden (Bild 5, XVI und XVII),

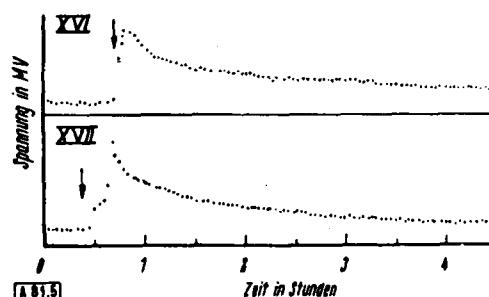


Bild 5  
 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  mit Glykol verseift unter Zugabe von Elektrolyt-Verseifungsmittern.

z. B.  $\text{HCl}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Lösung (vgl. dagegen Bild 6, Kurve XXII).

Wie an anderer Stelle<sup>3</sup>) erwähnt, ist für alle Si-organischen Verbindungen bei den verschiedenen Reaktionen der Sauerstoff von größter Bedeutung. Bei einem Teil der veröffentlichten Polymerisationsverfahren ist infolgedessen zusätzliche Luft bzw. Sauerstoff-Behandlung bei der Verseifung vorgeschlagen und durchgeführt. Zufuhr von Sauerstoff begünstigt immer eine oxydierende Polymerisation der niedermolekularen organischen Si-Verbindungen. Den Einfluß auf die Wärmeentwicklung bei der Verseifung der Ester zeigt Bild 6, XVIII–XXI.

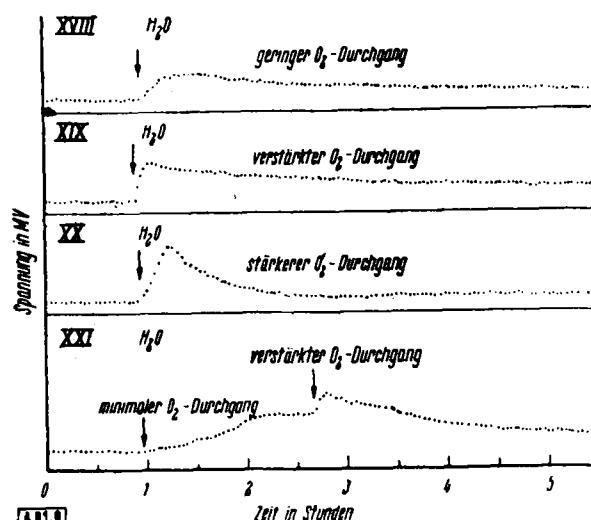


Bild 6  
Änderung des  $\text{O}_2$ -Durchgangs bei der Esterverseifung. XVIII, XIX, XX  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , XXI  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  mit Butylalkohol.

Den maximalen  $\text{O}_2$ -Effekt für Tetraäthylsilikat mit Alkohol und Wasser zeigt Kurve XX. Kurve XXI zeigt eine Verseifung bei Änderung des  $\text{O}_2$ -Durchgangs, wobei aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden muß, daß eine Steigerung des Effektes nur möglich ist, wenn kein Verseifungsfehler durch unsachgemäße Wasserzugabe vorliegt. In diesen Fällen ändert weder eine  $\text{O}_2$ -Variation, noch eine z. B. nachträgliche Elektrolytverseifung etwas an der Reaktion (Bild 7, Kurve XXII), da von vornherein Flockung und keine Ester-Polymerisation stattgefunden hat.

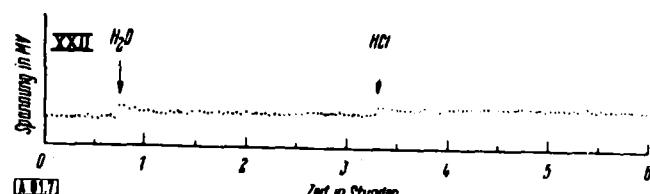


Bild 7  
XXII  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  mit Glykol und  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{HCl}$  fehlerhaft verseift.

### Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung zeigt Bild 8. Sauerstoff wurde durch mehrere Wasch- und Trockenflaschen gereinigt und konnte durch das Einleitungs-

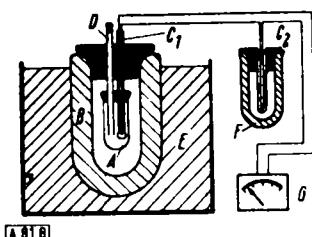


Bild 8

Versuchsanordnung. A Reaktionsgefäß, B Dewar des Reaktionsgefäßes mit Asbest gefüllt, C<sub>1</sub> Thermoelement des Reaktionsgefäßes, C<sub>2</sub> Thermoelement in Eiswasser, D Einleitungsrohr, E Isolierpäste mit Asbestwolle gefüllt, F Dewar mit Eiswasser für die zweite Lötstelle des Thermoelementes, G Hartmann und Braun-Farbschreiber.

rohr D eingeblasen werden. In einem temperaturkonstanten Raum von 20° lief der Hartmann-Braun-Farbschreiber bei leerem Reaktionsgefäß bis zu einem konstanten Wert mindestens eine Stunde an. Die später in das Reaktionsgefäß eingeführten Substanzen wurden im gleichen Raum mindestens 12 h bei 20° aufbewahrt. Nach Einfüllen des zu verseifenden Esters in das Reaktionsgefäß und Durchleiten von O<sub>2</sub> wurde nochmals mindestens 1 h kontrolliert, ob Temperaturschwankungen auftraten; erst dann erfolgte der Zusatz des Verseifungsmittels, wie H<sub>2</sub>O, Mg(OH)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O usw.

Neben jedem Versuch lief gleichzeitig ein Kontrollversuch ohne Verseifung, um gegebenenfalls Temperaturschwankungen feststellen zu können. Dies kam jedoch nur in seltenen Ausnahmefällen vor. Die Versuche wurden dann wiederholt.

Bei gewöhnlichen Kontrollversuchen deckten sich die gefundenen Kurven. Die Genauigkeit der mit dem benutzten Schreibgerät errechenbaren Meßwerte waren jedoch für eine quantitative Bewertung der Versuche nicht hinreichend, um innerhalb z.B. weniger Kalorien Absolutwerte zu errechnen. Wir haben davon bis zur Verbesserung der Apparatur Abstand genommen. Andererseits waren die Unterschiede zwischen den verschiedenen Reaktionen so groß, daß sie, wie in den Kurven gezeigt wird, deutlich meßbar beobachtet und verfolgt werden konnten. Eingeg. 1. September 1947 [A 81].

## Beitrag zur Kenntnis der Phosphate IV

Von Dr. S. GERICKE, Berlin-Dahlem

Die früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> über das Verhalten der basischen Phosphate bei der Hydrolyse und ihr Einfluß auf die vegetative Wirkung des P-Komplexes haben gezeigt, daß letztere von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der die leicht aufnehmbaren P-Anteile im Boden in eine unlösliche Form (Hydroxylapatit) übergeführt werden. Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung wird durch die Gegenwart basischer Silicate beeinflußt. Daraus ist der Schluß gezogen worden, daß die Düngewirkung der Phosphate verbessert werden kann, wenn die Geschwindigkeit der Hydroxylapatit-Bildung durch die Gegenwart basischer Silicate vermindert wird. Die entsprechenden Untersuchungen an Thomasphosphat und Rohphosphat haben dies bestätigt. Die praktische Anwendung dieser Erkenntnisse ist für die Herstellung basischer Phosphate von Wert, da durch eine entsprechende Lenkung des Erzeugungsvorganges den Phosphaten von vornherein diejenigen Bestandteile zugeführt werden können, die zur Verbesserung der vegetativen Wirkung beitragen. Dies gilt in erster Linie für die Glühphosphate, die durch Zusammenschmelzen von Rohphosphat und basischen Silikaten zur Gewinnung hochwertiger Düngemittel hergestellt werden (Rhenaniaphosphat, Röchlingphosphat u.a.). Es ist daher zu untersuchen, ob und inwieweit bei dieser Gruppe von Düngephosphaten die bereits früher bei Thomasphosphat beobachteten Erscheinungen einer Beeinflussung der vegetativen Wirkung durch basische Silicate auftreten.

Die Untersuchungen über die Elektrodialyse des Rhenaniaphosphates hatten gezeigt, daß in diesem Phosphat die basischen Silikate in einer leicht abspaltbaren Form vorliegen und daher den Schluß auf eine hohe vegetative Wirkung zulassen. Die aus der Praxis bekannte gute Düngewirkung des Rhenaniaphosphates bestätigt die Richtigkeit der Laboratoriumsergebnisse. Zur Feststellung des Zusammenwirkens von Phosphat- und Silicat-Komplex in diesem Düngemittel und über den Einfluß der Hydrolyse bei den Umsetzungen im Boden wurden 2 Reihen von Vegetationsversuchen durchgeführt, u. zw. mit 4 Phosphat-Proben mit sehr verschiedenem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt, deren analytische Daten in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Nr.	% Ges. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% rel. Löslichkeit	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% Na <sub>2</sub> O
1	31,7	30,7	96,9	8,4	42,5	13,8
2	24,9	23,2	93,2	9,0	46,9	13,9
3	18,1	15,0	82,9	13,3	46,3	13,9
4	15,6	10,5	67,3	19,5	43,4	9,8

Tabelle 1  
Zusammensetzung der Rhenaniaphosphate

Hierzu ist zu bemerken, daß nur noch die beiden ersten Produkte hergestellt werden; beide zeigen eine hohe Löslichkeit in

<sup>1)</sup> Gericke, diese Ztschr. 66, 149, 287 [1943], 67, 23 [1944].

Ammoncitrat-Lösung, die als Grundlage der Bewertung im Handel benutzt wird. Die großen Unterschiede im SiO<sub>2</sub>-Gehalt machen das Material für die beabsichtigten Feststellungen besonders geeignet. Es wurden 2 Versuchsreihen auf neutralem Sandboden zu Hafer durchgeführt.

1. Versuch. Es wurden 0,3 g Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je Versuchsgefäß mit 7 kg Boden zugrundegelegt, damit kamen entsprechend der wechselnden Citrat-Löslichkeit verschiedene Mengen leicht löslicher Phosphorsäure in den Boden, außerdem wechselte die zugeführte Si<sub>2</sub>O-Menge. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe (Gesamterträge, abs. Trockensubstanz) zusammengestellt mit den gegebenen Mengen an SiO<sub>2</sub> und citrat-löslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> waren folgende:

Nr.	g Ertrag	g citrat-lös. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g SiO <sub>2</sub>	Ertragsl. von 0,1 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ausnutzung d. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	38,7	0,291	0,08	13,3	45,6
2	37,5	0,280	0,11	13,4	38,3
3	33,4	0,248	0,22	13,5	35,3
4	28,8	0,202	0,38	14,3	34,3

Tabelle 2  
Vegetative Wirkung von Rhenaniaphosphaten  
1. Reihe: 0,3 g Ges. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Es zeigt sich, daß die vegetative Wirkung der gleichen Menge Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sehr verschieden ist und ausschließlich von der Menge der damit gegebenen citrat-löslichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abhängt. Diese starke Wirkung überdeckt einen u. U. vorhandenen SiO<sub>2</sub>-Einfluß vollkommen, so daß entgegen den Erwartungen die Anwenheit erhöhter SiO<sub>2</sub>-Mengen scheinbar zu keiner wesentlichen Verbesserung der Düngewirkung führt. Berechnet man aber die Ertragsleistung der gegebenen Menge citrat-lös. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die einheitliche Grundlage von 0,1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so ergibt sich, daß die höchste Menge von 0,38 g SiO<sub>2</sub> doch zu einer geringen Verbesserung der vegetativen Wirkung geführt hat, denn es wurde gegenüber einer mittleren Leistung der 3 ersten Phosphate von 13,4 g Haferertrag eine Steigerung auf 14,3 g = 7% erreicht. Im übrigen bestätigen diese Ergebnisse, daß die handelsübliche Bewertung des Rhenaniaphosphats nach seinem Gehalt an ammonizitat-löslicher Phosphorsäure der Düngewirkung entspricht.

2. Versuch. Es wurden jeweils 0,3 g ammonizitat-lös. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den 4 Düngemitteln gegeben; diese erbrachten folgende Gesamterträge:

Nr.	g Ertrag	g SiO <sub>2</sub>	Ertragsleistung von 0,1 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ausnutzung d. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	40,0	0,08	13,3	51,0
2	41,3	0,12	13,8	56,4
3	43,2	0,27	14,4	60,4
4	48,1	0,45	16,0	68,2

Tabelle 3  
Düngewirkung von Rhenaniaphosphat  
2. Reihe: 0,3 g citrat-lös. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>