

Aus Kurve a ergibt sich, daß beim Erhitzen die Menge der entweichenden Emanation bis etwa 500° stark sinkt oder mit anderen Worten die Größe der „zugänglichen Oberfläche“ fällt. Das bedeutet, daß die ursprünglich leicht zugänglichen atomaren Poren und Risse durch die beim Erhitzen einsetzende Kristallisation schwer zugänglich werden oder ausheilen, und bestätigt die anfangs beschriebenen Ergebnisse der Emanationsbeladungsmethode, nach denen Emanation bei tieferen Temperaturen nur in das disperse, gefällte Zinksulfid einwanderte.

Ein völliges Verschwinden der Poren erfolgte scheinbar nicht. Bestimmt man nämlich nach dem Erhitzen auf 800° und Wiederabkühlen auf 20° das Emanationsvermögen, so beträgt es noch etwa 5%, ist also noch verhältnismäßig hoch. Daraus konnte man schließen, daß in dem erhitzten Material eine gewisse Anzahl von Poren erhalten bleibt, die aber nach den im Anfang beschriebenen Versuchen so weit sein müssen, daß sogar Xylol in sie eindringen kann.

Wir wiesen aber bereits darauf hin, daß zwischen Zinksulfid und dem als Indicator eingebauten Radiothor keine Mischkristallbildung erfolgt. Das merkwürdig hohe Restemanationsvermögen kann also auch durch Herausdrängen der radioaktiven Fremdschubstanz aus dem Innern der Kristalle, d. h. durch Ansammlung an der äußeren Oberfläche, vorgetäuscht werden. Demnach ist dieser Versuch in keiner Weise ein Beweis dafür, daß nach dem Erhitzen im kristallisierten Zinksulfid wirklich noch grobe Poren erhalten geblieben sind. Weiter oben haben wir die Gründe aufgezeigt, die die Anwesenheit grober Poren unwahrscheinlich machen.

Kurve a der Abbildung zeigt bei 200° eine Unregelmäßigkeit, die wohl auf dem Entweichen von Wasser beruht. Diese Frage wurde, da sie mit unserer Fragestellung nicht in Zusammenhang steht, vorläufig nicht genauer untersucht. Erwähnt sei hier außerdem, daß bei Durchführung des Versuches in Luft statt Stickstoff die Kornvergrößerung durch Kristallisation offenbar weniger glatt verläuft, möglicherweise durch eine bereits frühzeitig einsetzende Umwandlung in Oxyd.

Ein sehr energisches Umbiegen der Kurve setzt bei etwa 600° ein, liegt also in dem Bereich, in dem i. allg. die Aktivierung vorgenommen wird. Das Emanationsvermögen beginnt hier wieder zu steigen, d. h. die vorher im Innern der Kristalle festgehaltene Emanation kann wieder heraus. Diese Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß die Beweglichkeit des Gitters beim Ansteigen der Temperatur bereits groß genug wurde, um das Entweichen der Emanation durch den Zwischengitterraum zu ermöglichen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur wächst die Beweglichkeit des Gitters und damit auch die Diffusion.

Für unsere Fragestellung entscheidend ist das in Kurve b der Abbildung dargestellte Ergebnis. Die dort eingetragenen Werte wurden dadurch erhalten, daß das schon auf 1000° vorerhitzte, röntgenographisch gut kristallisierte Zinksulfid noch einmal erhitzt wurde. Es zeigte zunächst nur ein geringes Emanationsvermögen, d. h. die im Innern der Kristalle gebildete Emanation konnte nicht nach außen diffundieren. Aber schon bei der überraschend tiefen Temperatur von etwa 350° setzte langsam ein Ansteigen ein, bis die Kurve schließlich in Kurve a überging. Die Ergebnisse der Emanationsbeladung, die schon darauf hindeuteten, daß bei Steigerung der Temperatur die gasförmige Emanation in das kristalline Zinksulfid einwandern kann, konnten hier also bestätigt werden. Dieser Befund läßt

sich durch geringe Größe der Teilchen allein nicht mehr erklären, da er an geglühtem, gut kristallinem Material erhalten wurde.

Wir müssen deshalb folgern, daß beim kristallisierten Zinksulfid schon bei Temperaturen von etwa 350° an die Beweglichkeit des Gitters ausreicht, um Diffusionsvorgänge im Zwischengitter zu ermöglichen, da dann im Innern eingeschlossene Emanation die Kristalle verlassen kann und Fremdatome bei der Aktivierung von außen einwandern können. Damit ist grundsätzlich gezeigt, daß Diffusionsvorgänge mit erheblicher Geschwindigkeit schon bei Temperaturen erfolgen können, die weit unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegen, wenn nur der Gitterbau wie beim Zinksulfid eine Wanderung im Zwischengitterraum möglich macht. Das Vorliegen von Poren ist nicht erforderlich, vielmehr zeigten unsere Versuche, daß entscheidend für die Aktivierung des Zinksulfides die Kristallstruktur ist.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe der neu entwickelten Emanationsbeladungsmethode wird festgestellt, daß das Eindringen der Emanation in gefälltes, schlecht kristallisiertes Zinksulfid nicht durch grobe Poren, sondern durch Poren atomarer Abmessung erfolgt. Die Sperrigkeit des gefällten, ungeglühten ZnS ist also im wesentlichen durch das Vorhandensein zahlreicher Unregelmäßigkeiten in den Atomabständen bedingt.
2. Bei gut kristallinem, geglühtem ZnS ergibt die Emanationsbeladungsmethode, daß unregelmäßige Atomabstände bei diesem nicht oder nur in sehr geringer Anzahl vorhanden sind.
3. Bei Zimmertemperatur findet bei gut kristallinem ZnS keine merkliche Diffusion der Emanation statt. Schon bei 300° jedoch wird auch das kristalline ZnS für Emanationsatome durchlässig. Bei fast genau der gleichen Temperatur setzt auch die freie Beweglichkeit von Fremdatomen (Phosphorogenatomen) im kristallinen ZnS ein.
4. Ganz allgemein ergibt sich die Folgerung, daß Diffusionsvorgänge, wie sie auch bei der Katalyse eine Rolle spielen können, bei geeignetem Gitterbau mit großer Geschwindigkeit schon bei Temperaturen verlaufen können, die sehr weit unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegen.
5. Es sind bei gut kristallinem Material weder makroskopische Poren noch Fehlstellen für die Diffusion der Fremdatome verantwortlich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Diffusion im Zwischengitterraum des gesunden Gitters erfolgt.

Herrn Prof. P. A. Thießen sind wir für wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Diskussion der Arbeit zu Dank verpflichtet, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre wirtschaftliche Ermöglichung. [A. 95]

ZUSCHRIFTEN

Bemerkung zu der Abhandlung von Dr. Eugen Müller:
Der Magnetismus, ein modernes Hilfsmittel des organischen Chemikers

Über 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3.

Auf Seite 659, linke Spalte, oberster Absatz, der in der Überschrift genannten Abhandlung von Dr. Eugen Müller*) heißt es: „Neuerdings sind durch die Untersuchungen von R. Kuhn u. K. Wallenfels¹⁾ Stoffe mit gehäuften Doppelbindungen, die sog. Kumulene, bekanntgeworden. Bei der Formulierung dieser Verbindungen könnte man auch an eine Biradikalformel

*) Diese Ztschr. 51, 657 ff [1938].

¹⁾ Ebenda 51, 180 [1938]; Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 ff. [1938].

denken. Das Ergebnis der magnetischen Untersuchung des Tetraphenylbutatriens $(C_6H_5)_2C=C=C(C_6H_5)_2$ zeigt aber, daß der Kohlenwasserstoff diamagnetisch ist. Damit scheidet die Formulierung als Doppelradikal mit Sicherheit aus.“

Diese Sätze müssen bei mit dem Schrifttum über Tetraarylbutatriene wenig vertrauten Lesern den Eindruck erwecken, daß auch das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3, $(C_6H_5)_2C=C=C(C_6H_5)_2$ erst durch die Veröffentlichungen von R. Kuhn u. K. Wallenfels¹⁾ bekanntgeworden sei. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall. Das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 ist vielmehr schon vor einer längeren Reihe von Jahren²⁾ dargestellt und beschrieben worden, worauf übrigens schon R. Kuhn u. K. Wallenfels¹⁾ hingewiesen haben. Seinerzeit ist auch durch eine eingehende

²⁾ K. Brand, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3071 [1912]; 54, 1987, 2019 [1921]; Chemiker-Ztg. 46, 907 [1922], diese Ztschr. 55, 576 [1922]; S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 65, 121 ff. [1930].

Untersuchung des durch seine Eigenfarbe damals schon auffallenden Kohlenwasserstoffs dessen chemische Struktur aufgeklärt und der gelbe Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ als 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 ($C_6H_5)_2C=C=C(C_6H_5)_2$, richtig erkannt worden. Anschließend an das 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 sind auch noch andere 1,1,4,4-Tetraaryl-butatriene-1,2,3 dargestellt, näher untersucht und zum Teil beschrieben worden³⁾.

Der Wert der Untersuchungen von Dr. Eugen Müller für die Kenntnis des 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatriens-1,2,3 soll durch diese Bemerkung in keiner Weise vermindert werden.

K. Brand

Pharmaz.-chemisches Institut d. Universität Marburg (Lahn).

³⁾ K. Brand u. F. Kercher, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2007 ff. [1921]; K. Brand u. L. W. Berlin, ebenda 57, 846 ff. [1924]; K. Brand u. G. Wendel, J. prakt. Chem. (2) 115, 335 ff. [1927]; K. Brand u. O. Horn, ebenda 115, 351 ff. [1927]; K. Brand u. W. Bausch, ebenda 127, 219 ff. [1930].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Kautschukgesellschaft.

XI. Hauptversammlung

in Hamburg vom 26.—28. September 1938.

Vorsitzender: Dr.-Ing. E. Konrad, Leverkusen.

Prof. Dr. W. Kuhn, Kiel: „Beziehungen zwischen Konstitution und elastischem Zustand hochpolymerer Verbindungen“¹⁾.

Dr. R. Houwink, Eindhoven: „Über die Ursachen der Hochelastizität.“

Vortr. faßt den Begriff der Hochelastizität viel weiter als gewöhnlich; schon Stoffe, deren elastische Verformung mehr als 1% beträgt, werden als hochelastisch gekennzeichnet. Damit fällt auch eine ganze Reihe von Stoffen, deren Aufbau bestimmt nicht aus Fadenmolekülen besteht, sondern weitgehende Vernetzung zeigt, unter dieses Einteilungsprinzip. Die von Mark, Kuhn, K. H. Meyer u. a. entwickelten Elastizitätstheorien, die vor allem auf Besonderheiten der Fadenmoleküle beruhen, mögen für reine Kautschukelastizität richtig sein, für eine allgemeine Deutung der Elastizität kommen sie nicht in Betracht. Vor allem wird die große freie Drehbarkeit der C—C-Bindung in Fadenmolekülen angezweifelt, da an Hand eines Modells des Kautschukmoleküls gezeigt werden kann, daß diese freie Drehbarkeit durch andere Atome bzw. Atomgruppen stark behindert ist und ohne Zuführung äußerer Energie nicht möglich erscheint. Die elastischen Veränderungen im Molekül werden vielmehr als Abstandsänderungen zwischen den einzelnen C-Atomen oder als Winkelverzerrungen dargestellt. Hierbei müssen jedoch auch Änderungen der inneren Energie auftreten, was der experimentellen Forderung, wonach $dU = 0$ sein muß, widerspricht. Diesen Widerspruch versucht Vortr. dadurch zu beseitigen, daß er die innere Energie in eine Reihe von Komponenten auflöst, die sich einzeln ändern können, deren Summe aber stets $= 0$ sein muß. Es wird schließlich noch versucht, aus Kraft-Dehnungs-Diagrammen von Kautschuk Anhaltspunkte für die einzelnen Komponenten und deren elastische Veränderungen abzuleiten.

Dr. W. Wittstadt, Berlin: „Äußere Einwirkung und innerer Zustand des Kautschuks.“

Vortr. versucht, durch experimentelle Untersuchung von Zustandsänderungen und deren Abhängigkeit von äußeren Einflüssen Einblick in das Wesen der Kautschukelastizität zu gewinnen²⁾.

In der Aussprache weist Konrad darauf hin, daß eine Klärung der Beziehungen zwischen Konstitution und elastischen Eigenschaften auch wichtig sei für die synthetischen Arbeiten. — Kuhn erklärt, daß auch bei Netzstruktur Kautschukelastizität möglich sei, falls die Netzstruktur genügend lose gebaut ist, so daß zwischen Makro- und Mikro-Brownischer Bewegung unterschieden werden kann. — Es wird noch von anderer Seite darauf hingewiesen, daß die Theorien, die das Spiralmodell oder die Doppelbindungen des Kautschuks zur Grundlage haben, wohl endgültig erledigt sind; besonders in letzter Zeit sind Stoffe mit kautschukartigen Eigen-

¹⁾ S. diese Ztschr. 51, 640 [1938].

²⁾ Vgl. Wittstadt, ebenda 51, 178 [1938].

schaften bekanntgeworden, die vollkommen gesättigten Charakter besitzen, z. B. das Oppanol.

Dipl.-Ing. E. Rohde, Opladen: „Vergleich der Hysteresis von Naturgummi und Buna-mischungen im niederen Dehnungsbereich.“

Bei der mechanischen Gummiprüfung gibt die Reißkurve den festen Zusammenhang zwischen Kraft und Dehnung an; man kann für jede aufgewendete Arbeit den jeweiligen Deformationsgrad ablesen. Der Verlauf dieser Zug-Dehnungs-Kurven ist nun von verschiedenen äußeren Faktoren abhängig, wie z. B. Deformationsgeschwindigkeit und Temperatur, wobei niedrigere Geschwindigkeit höhere Dehnungswerte ergibt und erhöhte Temperatur im gleichen Sinne wirkt. Vortr. hat aus Hysteresiskurven von Naturgummi und Buna festgestellt, daß Buna einen Arbeitsverlust besitzt, der nur etwa $\frac{1}{6}$ des Naturgummis beträgt, was im Widerspruch steht zu den Messungen mit dem Schopschen Pendelhammer und nicht vereinbar ist mit den Erfahrungen bei Abriebfestigkeitsprüfungen an Laufflächenmischungen, bei denen die Temperaturerhöhung in beiden Fällen nahezu gleich war. Dieser Widerspruch konnte aber aufgeklärt werden durch Hysteresisversuche, die über einen weiten Deformationsbereich ausgeführt wurden und aus denen hervorgeht, daß der prozentuale Arbeitsverlust vom Deformationsgrad abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist für Buna und Naturgummi sehr verschieden; in einem Bereich geringer Deformation besitzt Naturgummi einen geringeren Arbeitsverlust als Buna, während bei hoher Deformation Buna wesentlich geringeren Arbeitsverlust als Naturgummi aufweist.

Dr. H. Roelig, Leverkusen: „Einfluß der äußeren dynamischen Versuchsbedingungen auf Dämpfung und Dauerfestigkeit von Weichgummivulkanisaten.“

Bei einer ganzen Reihe von Verwendungszwecken schon Gummi dynamisch beansprucht, und es bestand wird seit langem das Bedürfnis, eine dynamische Dauerprüfung durchführen zu können. Vortr. beschreibt einen Apparat, der es ermöglicht, bei einer genauen Messung von Kraft und Weg auf optischem Wege Dämpfungskurven aufzuzeichnen, aus denen sich nun eine Reihe von elastischen Eigenschaften und Konstanten des untersuchten Werkstoffes bestimmen läßt. Nicht nur die absolute Dämpfung, d. h. der Verlust pro Schwingung, die relative Dämpfung, die Federkonstante, welche die Eigenfrequenz der Federung bestimmt, oder die mechanische Wechselfestigkeit und die Bindung von Gummi an andere Werkstoffe, wie Metalle, können mit der Apparat ermittelt werden, auch der Einfluß physikalischer Faktoren auf die Dämpfungsmessung läßt sich feststellen, da sowohl Vorlast, Wechsellast, Frequenz und Temperatur geändert werden können. Da auch verschiedene Probenformen geprüft werden können, gibt der Apparat die Möglichkeit, nicht nur an laboratoriumsmäßig vorbereiteten Proben, sondern an Hand fertiger Stücke sowohl Mischerei, Vulkanisation als auch Konfektionierung zu überwachen. Daß auch auf ganze Maschinenteile die Meßmethode übertragen werden kann, erläutert Vortr. am Beispiel der Dämpfung eines Reifens, wobei er noch auf den Zusammenhang zwischen der Dämpfung der Reifenauflaufstoffe, der Dämpfung des ganzen Reifens und dem Rollwiderstand des Reifens hinweist.

B. Steinborn, Hannover: „Kautschuk als Konstruktions- und Federungselement.“

Dr. van Rossem, Delft: „Die Vulkanisation von Guttapercha.“

Die Vulkanisation von Guttapercha ist schon länger bekannt, hat aber nicht zu brauchbaren Produkten geführt. An Hand eines auf einer Plantage gewonnenen, also besonders gereinigten Materials hat Vortr. die Vulkanisation auf breiter Grundlage untersucht und zeigt in einer Reihe von Kurven und Tabellen den Einfluß verschiedener Faktoren, wie Beschleuniger, Füllstoffe, Weichmacher, Schwefel usw. auf den Verlauf der Vulkanisation. Aus den Zug-Dehnungsdiagrammen ersieht man, daß mit steigender Vulkanisationszeit die Reißkurve immer mehr die Form der Kautschukkurve annimmt, und welchen Einfluß die einzelnen Zusätze haben. Man kann durch geeignete Auswahl zu weichgummiähnlichen Produkten gelangen; i. allg. kann man aber sagen, daß durch eine Vulkanisation die wertvollen Eigenschaften, wie die große Zähigkeit der Gutta, weitgehend beeinträchtigt werden.