

durch Verkürzung gespannt wird, während Mechanismus 3 die Rolle einer durch Zug gespannten, sich verkürzenden Feder spielt; in Kurventeil III spielt der Mechanismus 2 die Rolle eines viscosen Widerstandes, während Mechanismus 3 weiterhin die Rolle einer sich zusammenziehenden durch Dehnung gespannten Feder spielt.

Im Verlauf desselben Vorganges übernimmt also insbes. der Mechanismus 2 nacheinander die Rolle einer elastisch gespannten Feder und die eines viscosen Widerstandes. Wir sehen, daß beides im Grunde genommen eines und dasselbe ist. Ob ein bestimmter Zusammenhaltsmechanismus sich als Viscosität oder als Elastizität äußert, hängt vollständig von den Versuchsbedingungen, insbes. vom Verhältnis der Versuchszeit zur Relaxationszeit des betreffenden Mechanismus ab.

Würden wir zu den drei in dem Beispiel betrachteten Zusammenhaltsmechanismen noch einen vierten mit z. B. $E_{40} = 10 \text{ dyn/cm}^2$ und $\lambda_4 = \infty$ hinzufügen, so würden wir sehen, daß der Zusammenziehungsvorgang ähnlich verlaufen würde, mit dem Unterschied jedoch, daß eine Zusammenziehung des Stabes auf die ursprüngliche Länge erfolgen würde und im letzten Teil des Zusammenziehungs vorganges, der hier sehr lange dauern würde, würden sowohl der Mechanismus 1 als auch die Mechanismen 2 und 3 die Rolle von viscosen Widerständen übernehmen.

Es ist bekannt, daß es viele hochpolymere Verbindungen gibt, welche im Anschluß an eine künstlich her vorgebrachte Verformung langsam oder rasch und teilweise oder vollständig in ihre ursprüngliche Gestalt zurückkehren und es ist klar, daß jedes solche Verhalten durch das Spektrum der Gründelastizitätsmodule und der Relaxationszeiten der in der Substanz vorhandenen Zusammenhaltsmechanismen gedeutet werden kann und offenbar auch gedeutet werden muß. Die Zuerkennung einer Vielheit von Zusammenhaltsmechanismen mit z. T. weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten dürfte einen wesentlichen Fortschritt in der Beschreibung der Eigenschaften hochpolymerer Stoffe bedeuten.

Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Konstellationsisomerie von Fadenmolekülen ein Zusammenhaltsmechanismus ist, welcher in hochpolymeren Substanzen nachgewiesenermaßen eine sehr große Relaxationszeit haben kann bei Temperaturen, bei welchen die übrigen Zusammenhaltsmechanismen derselben Substanzen bereits sehr kleine Relaxationszeiten besitzen,

daß aber die Konstellationsisomerie nicht der einzige derartig ausgezeichnete Mechanismus ist oder zu sein braucht.

Zusammenfassung.

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften und der Viscosität hochpolymerer Stoffe ist es notwendig, zu berücksichtigen, daß in diesen Substanzen stets mehrere voneinander verschiedene Zusammenhaltsmechanismen nebeneinander vorhanden sind. Jeder einzelne, z. B. der mit Index 1 näher gekennzeichnete Zusammenhaltsmechanismus, ist zu kennzeichnen erstens durch einen Gründelastizitätsmodul E_{10} und zweitens durch eine Relaxationszeit λ_1 .

Es ist dann der Elastizitätsmodul, welchen wir finden, wenn wir die zur Erzeugung einer Dehnung notwendige Kraft im Zeitpunkt t nach sehr schneller Erzeugung einer Dehnung feststellen, gleich

$$E = E_{10} e^{-\frac{t}{\lambda_1}} + E_{20} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} + E_{30} e^{-\frac{t}{\lambda_3}} + \dots$$

bzw. gleich einem entsprechenden Integral. Diese Gleichung gilt auch, wenn einzelne der vorkommenden λ -Werte unendlich groß werden.

Die Viscosität η ist durch die Gründelastizitätsmodule und die Relaxationszeiten ebenfalls vollständig bestimmt. Es gilt nämlich

$$\eta = \frac{1}{2(1+\mu)} [E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + E_{30} \lambda_3 + \dots].$$

Die Summe $E_{10} + E_{20} + E_{30} + \dots$ hat für die meisten Substanzen den ungefähren Wert 10^{11} dyn/cm^2 .

Die Größen E_{10} , E_{20} usw. sind von der Temperatur wenig, die Größen λ_1 , λ_2 usw. dagegen sehr stark abhängig.

An Hand von Beispielen wird gezeigt, wie die elastischen und viscosen Eigenschaften niedrig- und hochmolekularer Stoffe und deren Lösungen auf Grund der E_{10} - und λ_1 -Werte bestimmt sind.

Dabei ergibt sich, daß insbes. die hochmolekularen Stoffe sich dadurch auszeichnen, daß bei ihnen Bindungsmechanismen mit weit verschiedenen Relaxationszeiten nebeneinander vorkommen, während die Relaxationszeiten bei den niedrigmolekularen Stoffen sämtlich verhältnismäßig nahe beisammen liegen.

Die Einfrierviscosität der Gläser sowie die bei vielen Hochpolymeren beobachtete Fließgrenze gehören mit zu den Eigenschaften, welche mit Hilfe der angedeuteten Gesichtspunkte begriffen werden können. [A. 21.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chem. Abteilung der T. H. Karlsruhe. Colloquium vom 16. Januar 1939.

R. Criegee, Karlsruhe: „Über Wasserstoffbrücken.“

Die Frage, ob der Wasserstoff koordinativ zweiwertig auftreten kann, wurde erst in der jüngsten Zeit aufgeklärt. Es bestehen grundsätzlich dreierlei Möglichkeiten: Für die H-Brücken: Verknüpfung gleicher Moleküle (Assoziation), Verknüpfung verschiedener Moleküle (Molekülverbindungen) und Verknüpfung zweier Stellen desselben Moleküls, Scherenbindung (chelation). Ein Beispiel für letztere sind die ortho-substituierten Phenole, die sich in ihren Eigenschaften von den meta- und para-substituierten dadurch unterscheiden, daß sie z. B. schwerer löslich in Wasser und nicht assoziiert (leichter flüchtig) sind. Die Methoden zum Nachweis sind Molegewichtsbestimmungen, Siedepunkt, Schmelzpunkt und Löslichkeit einerseits, weitere Methoden zur Auffindung sind DK-Messungen und vor allem Raman- und Infrarotspektren. Die OH-Banden besitzen eine Grundschwingung bei $2,7 \mu$ und einen Oberton bei $1,33 \mu$, während bei der H-Bindung letzterer verschwindet; der Grundton wird stark nach den längeren Wellen verschoben. Ebenso wird die C-O-Bande verschoben. Ein weiteres Erkennungsmerkmal dieser Bindung liefert die

Röntgenstrukturbestimmung, wobei sich ergibt, daß der Abstand O-H-O kleiner als der normale (etwa $2,6 \text{ \AA}$) ist. Desgleichen findet man auch aus der Elektronendichte-Verteilung nach Grimm¹⁾ und Mitarbeitern solche H-Bindungen (Urotropin). Das reguläre Viereck in Phthalocyaninen ist durch die H-Bindung zu einem Rechteck verzerrt. Die Bindungsfestigkeit ergibt sich aus der Dissoziationswärme der Ameisensäure-Dimeren zu etwa 7000 cal pro H-Atom, aus der OH-Bandenverschiebung z. B. in o-Chlorphenol zu 1400 cal. Die Stärke der H-Brücken nimmt in der Reihenfolge CH, NH, OH, FH bzw. BrH, CIH, FH zu. Je beweglicher der Wasserstoff, desto stärker die Bindung. Sie entsteht nur dann, wenn die durch die H-Brücken gebildeten Ringe spannungsfrei und eben sind. Man erkennt sie auch zum Teil an dem Fehlen von Isomerie, da in der Bindung $-\text{H}\cdots$ kein Unterschied zwischen den zwei Seiten besteht. Ein weiteres Merkmal ist die Festlegung von Doppelbindungen im Benzolkern sowie die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit (sterische Hinderung von OH). Manchmal ist auch die Farbe bzw. die Dissoziationskonstante ein Kriterium. Die Deutung erfolgt durch die Annahme einer teilweisen Dipolassoziation für die schwachen H-Brücken, hingegen sind die starken H-Brücken durch die Einführung des Begriffs der Mesomerie (1-Elektronenbindung) erklärt worden.

¹⁾ Vgl. Brill, diese Ztschr. 51, 277 [1938].