

sich die Oberfläche des Reticulum auf die Stoffe ein und macht sie durch Adsorption unwirksam. Oxydativer Abbau der Substanzen gibt Produkte, von deren Wirksamkeit nur ein geringer Teil durch Gewöhnung verloren geht (Verkürzung der Fieberperiode). Auch beim abgebauten Produkt findet man die Differenzierung von Fieber und Abwehrreaktion. Beim Menschen wurden andere Erscheinungen gefunden als beim Kaninchen. Aus *Coli*-Stämmen wurden Proteine isoliert, die pyrogen sind, so daß man 3 Gruppen von Pyrogensubstanzen kennt: 1.) Proteid + Kohlehydrat 2.) Kohlehydrat, 3.) Protein. Vom Kohlehydratpyrogen bewirken 1 γ pro Mensch einen erheblichen Temperaturanstieg, 3 γ erzeugen 40° Fieber. Vom abgebauten Kohlehydratpyrogen erzeugen schon 0,05 γ pro Mensch erhebliches Fieber. Die Präparate werden voraussichtlich bei rheumatischen Krankheiten verwendet werden.

**A. W. SOHN, Mannheim-Waldhof: Fragen der Zusammensetzung des Holzes.**

Nur neue Methoden können zu dem Problem<sup>5)</sup> neue Ergebnisse bringen. Vortr. behandelte Cellulose mit  $\text{ClO}_2$  in  $\text{CCl}_4$ . Aromatische Körper, die mit dem Lignin verwandt sind, werden nicht zerstört, sondern nur chloriert, u. U. kondensiert, wie an Modellsubstanzen (Eugenol und Vanillin) gezeigt wurde. Bei der Behandlung des Holzes mit  $\text{ClO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  können chlorierte aromatische Substanzen gefaßt werden. Im chlorierten Lignin wird weniger Methoxyl gefunden als im Gesamtholz, d. h. das  $\text{OCH}_3$  muß nicht unbedingt aromatisch gebunden sein. Eine exakte Analyse und quantitative Betrachtung ergibt, daß der maximale Lignin-Anteil bei Buche 17,3 und bei Fichte 15,7% beträgt, d. h. er ist niedriger als bisher meist angenommen wurde.

Aussprache:

**Henglein, Karlsruhe:** Bei der Hydrolyse von Holz mit 49 proz. HCl bei  $-20^\circ$  können 3 Fraktionen gewonnen werden — ohne Vermehrung der reduzierenden Gruppen —, bei denen die Lignin-Bestimmung weniger als die Hälfte des Lignins ergibt, das beim Gesamtholz gefunden wurde.

**A. SIPPEL, Freiburg: Polymerisation, Reißfestigkeit und Faserfeinbau.**

Aus verschiedenen physikalischen Messungen ist zu schließen, daß die Krystallitbrücken bei der Cellulose nur kurz sein können, etwa von der Größe einer Grundmolekül. Ein mechanischer Abbau tritt bevorzugt an den Krystallitbrücken ein. Vortr. untersuchte den photochemischen Abbau der Cellulose bei bestimmten Frequenzen (2500 Å), bei denen nur ein physikalischer Abbau eintritt, aber keine Begünstigung des oxydativen chemischen Abbaues stattfindet. Der Bruch der Krystallitbrücken verändert besonders stark die Eigenschaften der Fasern. Mit der Wahrscheinlichkeitssrechnung kann bei Berücksichtigung der starken und schwachen Stellen der Faser eine Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Reißfestigkeit aufgestellt werden. Aus den experimentellen Daten kann dann der Anteil der Krystallitbrücken berechnet werden. Er beträgt bei Polyamid 0,5–0,8%, Acetatseide 0,2–0,3%, Acetatstreckseide 0,3%, PC Faser 0,03%. Die erste Faser ist am elastischsten, die letzte am plastischsten. Es wurde ferner der Hohlräumanteil der Cellulosefasern bestimmt. Er nimmt mit zunehmender Streckung ab, wie schon früher aus Dichtemessungen geschlossen wurde. Native Fasern wurden in die Untersuchung nicht eingeschlossen.

**K. IN DEN BIRKEN, Freiburg: Micellarer oder makromolekularer Aufbau der Cellulosefasern.**

Mit Hilfe der heterogenen Acetylierung von merzerisierten Cellulosefasern wird der Aufbau der Cellulosefasern untersucht. Bei merzerisierten, über Inclusion aktivierten Fasern ist die Acetylierungsgeschwindigkeit unabhängig vom Polymerisationsgrad. Mit  $\text{CHCl}_3$  lassen sich bei teilweise acetylierten Fasern nur minimale Mengen höher acetylierten Materials extrahieren. Der Acetyl-Gehalt der Fasern ändert sich dabei nicht. Dieser Befund steht im Gegensatz zu K. Heß, wonach bis zu einem Acetyl-Gehalt von 21,5% nur die Oberfläche der „Micellen“ acetyliert werden soll. Es sollten an der Oberfläche Triacetate entstehen; erst über 21,5% Acetyl soll die Acetylierung im Micellinner stattfinden. Das mikroskopische Bild der anacetylierten Faser ist unabhängig vom Polymerisationsgrad. Bei trockenen inaktiven Fasern findet dagegen nur eine Oberflächenacetylierung statt. Mit einer Chloroform-Extraktion läßt sich der Acetyl-Gehalt erheblich herabsetzen, der lösliche Anteil hat die Zusammensetzung eines Triacetates. Bei der Acetylierung trockener Fasern reagiert das abgebauten Produkt schneller als das unabgebaut. Es zeigt sich hier der Einfluß von Querspalten, die beim Abbau entstanden sind. Beim Behandeln der anacetylierten abgebauten trockenen Fasern mit  $\text{CHCl}_3$  entsteht ein Aufspalten der Fasern in Längsteile, das von den Querspalten ausgeht. Die mikroskopische Aufnahme zeigt Spaltstücke ähnlich den Heßschen Spindeln. Die Untersuchung ergab keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer micellaren Struktur von Hohlräumen oder größeren amorphen Partien.

Aussprache:

**Haas, Mannheim-Waldhof:** Holz läßt sich mit Essigsäureanhydrid + Pyridin trocken acetylieren. **Staudinger, Freiburg:** Auch trockene native Baumwolle acetyliert verhältnismäßig schnell als trockene merzerisierte oder trockene umgefäßte Cellulose. Sie wird als halbaktive Cellulose bezeichnet. **Sippel, Freiburg:** Die sogenannten amorphen Partien der Cellulose bestehen aus langen Ketten, deren Lagerung um einige Å verwickelt ist gegenüber dem krystallinen Zustand. Größere Hohlräume fehlen bei nativen Fasern, sind dagegen bei Kunstfasern vorhanden. **Zapf, Freiburg:** Der Befund, daß man bei der Chloroform-Extraktion der anacetylierten aktiven Faser keine Triacetate findet, genügt noch nicht als Beweis für eine gleichmäßige Durchacetylierung der Krystallite. Es wäre möglich, daß Cellulosemoleküle an den aus dem Krystallit herausragenden Enden voll acetyliert sind, während die Teile der Molekül im Krystallit weniger acetyliert sind. Man müßte zur Klärung die anacetylierte Faser hydrolytisch abbauen und untersuchen, ob man Teilchen verschiedenen Acetyl-Gehalten erhält.

<sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 45, 115 [1948], 61, 210, 219 [1949].

**H. BATZER, Freiburg: Polyamide als Hautmodelle bei der Gerbung.**

Man unterscheidet chemische und physikalische Ursachen der Gerbung. Bei der Gerbung darf die tierische Haut möglichst wenig verändert, d. h. keine aggressiven Reagenzien verwendet werden. 30% der Gerbstoffe sind irreversibel gebunden. Ein kleiner Teil wird für eine Vernetzung verwendet, der größte Teil adsorptiv für eine Besetzung der Haftpunkte der Eiweißbausteine. Voraussetzung für eine Adsorption ist eine gewisse Molekülgröße. Man erhält erfahrungsgemäß das beste Leder, wenn man zuerst gering vernetzt und dann fertig gerbt. Für Modelluntersuchungen wurde Igamid A 6 durch Umfällen in Pulverform gebracht und sein Absorptionsverhalten gegenüber Gerbstoff mit Hautpulver verglichen. Beide Stoffe wurden bis zum Adsorptionsgleichgewicht gegerbt. Haut adsorbierte 15% mehr als das Polyamid. Die OH- und Sulfo-Gruppen der Gerbstoffe sind nicht die Voraussetzung für eine Gerbwirkung, sondern diese Gruppen sind für eine gute Kolloidlöslichkeit verantwortlich. **Geigy** bringt einen Gerbstoff ohne OH- und Sulfo-Gruppen heraus. Um unlösliche Eiweißstoffe ohne tiefgreifenden Abbau nur durch Aufhebung der Haftpunkte löslich zu machen, acetylierte **F. Berndt**, Freiburg, Wolle und Seide unter schonenden Bedingungen bis zum theoretisch möglichen Acetyl-Gehalt, Seide 10,8% Acetyl, Wolle 14,5% Acetyl. Für die acetylierten Produkte wurde kein Lösungsmittel gefunden.

**G. B.**

[VB 119]

### GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

2. Tagung, 2. 6. 1949 Heidelberg

**W. REPPE, Ludwigshafen: Auswirkungen der neuen Synthesen auf dem Gebiet der Acetylen- und Kohlenoxyd-Chemie auf das Kunststoffgebiet\***

**F. JENKEL, Aachen: Das plastisch-elastische Verhalten der Hochmolekularen und ihre chemische Struktur\*.**

Besonders kennzeichnend ist bei allen hochmolekularen Gläsern ihre Einfriertemperatur (E. T.). Bei ihr genügt die Versuchszeit, z. B. 1 min, gerade zur Verschiebung der Grundmoleküle gegeneinander. Über die Abhängigkeit der E. T. von der chemischen Struktur lassen sich gewisse Aussagen machen, die von der größeren oder geringeren Beweglichkeit dieser Moleküle ausgehen. Starre Ringe als Seitenkette, Vernetzung durch chemische Valenzen oder Dipolkräfte und Versteifung der Hauptkette durch Methyl-Substitution setzen die E. T. herauf.

Das plastisch-elastische Verhalten kann durch eine von **Maxwell** angegebene Gleichung wiedergegeben werden, die in zweierlei Weise modifiziert wird. Erstens durch Einführen mehrerer Relaxationszeiten  $\tau$  und Schubmoduli G bzw. Querschnittsanteile q und zweitens durch eine mehr oder weniger breite Verschmierung jeder Relaxationszeit um einen Mittelwert. Für eine qualitative Übersicht und als Ersatz für die manchmal sehr komplizierte Rechnung bewährt sich ein Modell aus Federn und in Kolben gleitenden Zylindern.

Der kleinste dieser  $\tau$ -Werte entspricht dem Einfriervorgang, wie sich u. a. an der Thermorückfederung zeigen läßt.

Unter Anwendung dieser Bezeichnung läßt sich am Buna S der gesamte Elastizitätsmodul in drei Anteile zerlegen, von denen einer auf einer Entropieänderung (proportional der absoluten Temperatur, idealer Kautschuk) zwei weitere auf einer Energieänderung (Temperatur-unabhängig) beruhen.

Chemische Vernetzung läßt sich — abgesehen von der Quellung — auch erkennen an der auch nach sehr langen Zeiten noch bleibenden Doppelbrechung der in ihrer Dehnung festgehaltenen Folien und an der magnetischen Anisotropie solcher Folien. In unvernetztem Material verschwindet die Doppelbrechung nach hinreichend langer Zeit völlig und die magnetische Suszeptibilität ist in allen Richtungen die gleiche. Hiernach beurteilt ist das techn. Polyvinylchlorid vernetzt. — Abgesehen von der bleibenden Doppelbrechung weist die Doppelbrechung nicht auf Orientierung, sondern nur auf Spannung hin.

In teilweise krystallisiertem Material tritt eine weitere Verschiebungsmöglichkeit in den krystallinen Anteilen auf, die an Polyurethan bei etwa  $40^\circ$  in einigen Sekunden abläuft. Vielleicht handelt es sich um eine Art Rekristallisation. Infolge dieser Rekristallisation nimmt in unverstreckten Fäden die Dämpfung mit zunehmender Temperatur ab, weil das Material regellos krystallisiert, in vorverstreckten aber zu, weil die neuen krystallinen Bereiche in günstig orientierter Lage entstehen.

Aussprache:

**W. Brenschede, Leverkusen:** Die Aussonderung eines zeitunabhängigen Anteils am E-Modul aus Messungen der Spannungsrelaxation setzt voraus, daß man die Spannung auf die Zeit 0 extrapoliieren kann. Da aber der Dehnungsvorgang selbst schon eine gewisse Zeit beansprucht, werden die Anteile des E-Moduls, die innerhalb dieser Zeit abklingen, in diesen „zeitunabhängigen“ Anteil eingehen. Der extrapolierte Wert wird sich daher als abhängig von der Dehnungsgeschwindigkeit erweisen. Bei äußerst kurzer Beanspruchung wird auch Gummi sich als glashart zeigen. Die beim Strecken nicht vernetzter weicher Kunststoffe auftretende, schnell abklingende Doppelbrechung dürfte auch auf eine, wenn auch kurzlebige Orientierung von Kettengliedern zurückzuführen sein und daher die Bezeichnung „Orientierungsdoppelbrechung“ verdienen. Die Bezeichnung „Spannungsdoppelbrechung“ für diesen Fall im Gegensatz zu Orientierungsdoppelbrechung vernetzter weicher Stoffe würde zum Ausdruck bringen, daß es sich um einen grundsätzlich verschiedenen Effekt handelt, was wohl nicht anzunehmen ist. **Vortr.:** Bei sehr kurzer Belastung würde sich Gummi glashart verhalten. Bei Zimmertemperatur klingt der dazugehörige E-Modul im wirklichen Versuch bereits während der Dehnung völlig ab. Zwei weitere Anteile des gesamten E-Moduls lassen sich jedoch, nachdem die Gesetzmäßigkeit des zeitlichen Abklingens bekannt ist, auf die Zeit  $t = 0$  extrapoliieren. — Ich halte in der Tat die Spannungsdoppelbrechung und die Orientierungsdoppelbrechung für einen grundsätzlich verschiedenen Effekt. **K. Wolf, Heidelberg:** Sehr häufig wird durch Einbau seitsständiger Methyl-Gruppen oder Phenyl- oder ähnlicher Gruppen die Einfriertemperatur erniedrigt. Die Gruppen verhindern, daß benachbarte Ketten sich bei ihrer Temperaturbewegung so weit nähern können, daß sie krystallisieren, während bei der gleichen Temperatur die entsprechende z. B. methylgruppen-freie Verbindung bereits krystallisiert ist, z. B.: Polyisobutylene/

\* Erscheint ausführlich in Z. Kunststoffe.

**Polyäthylen;** **Methyladipinsäure-1,4-Butylenglykolester/Adipinsäure-1,4-Butylenglykolester;** **Adipinsäure-1,2 oder 1,3-Butylenglykolester/Adipinsäure-1,4-Butylenglykolester.** Oft erst nach Tagen eintretende Krystallisation wurde bei eigenen Versuchen mit schwach vernetzten Polymeren festgestellt, wenn die Krystallisation durch Einbau z. B. von Methyl-Gruppen etwas behindert wird und wenn zwischen den Methyl-Gruppen Kohlenwasserstoff- oder ähnliche Kettenanteile von bestimmter Mindestlänge vorhanden sind, die ihrerseits wieder die Krystallisationstendenz verstärken. **Vortr.:** Meine Ausführungen beziehen sich abgesehen vom Polyurethan, nur auf Material im glasigen Zustand, das mit solchem im krystallinen Zustand nicht unmittelbar verglichen werden kann.

**P. STÖCKLIN,** Leverkusen: Beitrag zur Frage der Weichmacherwirkung in Hochpolymeren.

Bei zahlreichen Versuchen, den Reaktionsmechanismus der Weichmacherwirkung in Hochpolymeren aufzuklären wurden zwar bemerkenswerte Zusammenhänge, aber noch kein übergeordnetes Prinzip gefunden. Die Abhängigkeit des Kälteverhaltens und der „Viscosität“ von weichgemachtem Polyvinylchlorid von der Viscosität der angewandten Weichmacher, sowie von der Stellheit der Viscositäts-Temperatur-Kurven derselben (**Leitlich**) ist auch das charakteristische Merkmal einer Reihe nachfolgender Arbeiten (**Würstlin, Scheele, Jones**). Die „polare Wechselwirkung“ zwischen Weichmacher und Polymerisat wird als Voraussetzung für gute Wirksamkeit eines Weichmachers in polaren Stoffen anerkannt, doch fehlen Beziehungen dieser Eigenschaft zu den übrigen Beobachtungen. **Mead, Tichenor und Fuoss** zeigten die Bedeutung des Molekulargewichtes der Weichmacher und betonten Einfluß von Größe und Gestalt der Weichmachermoleküle. Die thermodynamische Konstante  $\mu$  (**Flory, Huggins, Doty, Boyer und Spenger**) kann als Maß für die Bindungsenergie zwischen Weichmacher und Hochpolymerem aufgefaßt werden. Niedrige  $\mu$ -Werte bedeuten starke Bindung und gute Kältebeständigkeit der weichgemachten Polymerisate. Für  $\mu < 0,25$  nimmt mit sinkender Temperatur  $\mu$  weiter ab. Die Zunahme der „Lösungskraft“ bestimmter Weichmacher bei Abkühlung (**Doolittle**) wird als ein Kriterium für kältefestmachende Weichmacher aufgefaßt. Schließlich haben Extraktionsversuche an weichgemachtem Polyvinylchlorid-acetat-Mischpolymerisat (Vinylite) einen Zusammenhang zwischen kältefestmachender Wirkung der Weichmacher und ihrer Extrahierbarkeit durch Mineralöl ergeben: Die in der Kälte wirksamsten Weichmacher (**Reed**) werden am leichtesten von Mineralöl extrahiert (**Aiken, Alfrey, Janssen, Mark**).

Vom Vortr. durchgeführte Versuche „äußerer Weichmachung“ polarer Polymerisate (Perbunan und Polyvinylchlorid) mit polaren Weichmachern (Thio- und Dithio-dicarbonsäureester) ergaben, daß die Weichmacherwirkung bei mechanischen und elektrischen Verformungs- und Schwingungsvorgängen an vulkanisierten und nichtvulkanisierten Polymerisaten sich gleichzeitig nach zwei verschiedenen Mechanismen vollzieht, wobei einer meist dominiert. Beim Vergleich verschiedener Weichmacher in ein und demselben Hochpolymeren gibt sich der dominierende Mechanismus durch eine charakteristische Reihenfolge (Grundreihe) der Wirksamkeit der einzelnen Weichmacher in Bezug auf den Mechanismus I bzw. den Mechanismus II zu erkennen. Grundlegend für den Mechanismus I ist das Molekulargewicht der Weichmacher (Viscosität nur indirekt, wenn mit dem Molekulargewicht proportional). Entscheidend für den Mechanismus II ist die Fähigkeit der polaren Weichmachermoleküle, mit geeigneten aktiven Stellen der Hochpolymeren Assoziate zu bilden. Hierbei sind alle Übergänge von statistisch bedingten Schwarmbildungen bis zu stöchiometrisch definierten Molekельverbindungen möglich. Im Modellversuch lassen sich mit den geprüften Weichmachern leicht tieffarbige Komplexverbindungen herstellen, die durch Zugabe neutraler Lösungsmittel (Mineralöl, Benzin) spontan gespalten werden (**Dimroth, van't Hoff**). Der Einfluß der Molekelgestalt auf die Komplexbildung wird am Äthylenbis-thioglykolsäure-di-n-butylester veranschaulicht (Möglichkeit zur Bildung eines Fünfrings, **Tschugaeff, Tiberg**). Der günstige Einfluß reduzierter Temperaturen auf die Bildung von Assoziaten steht im Zusammenhang mit den Beobachtungen an  $\mu$ , sowie mit der Feststellung von **Doolittle**. Der Mechanismus II erscheint daher dominierend vor allem im Gebiet tieferer Temperaturen (Kältebeständigkeit) und bei kurzzeitigen Beanspruchungen und wird bei steigender Temperatur oder langfristiger Beanspruchung mehr und mehr vom Mechanismus I überdeckt. Die leichte Extrahierbarkeit gerade der kältefest machenden Weichmacher durch Mineralöl findet in der Zerlegung der Assoziate durch Lösungsmittel ihre Erklärung.

Versuchszeit, Versuchstemperatur und Konzentration der Weichmacher sind mitbestimmend dafür, ob der Weichmacher bei einem Deformationsvorgang mehr den Mechanismus I oder II bevorzugt. Dies führt zu Variationen in den erwähnten Grundreihen, die jedoch ihrer Entstehung nach leicht analysiert werden können.

Das Zurückführen der verschiedenartigen bisher beobachteten Zusammenhänge auf zwei gleichzeitig wirkende Mechanismen, auf eine mehr unspezifische Steigerung der Kettenbeweglichkeit (Mechanismus I) durch Zwischenlagerung von Weichmachermolekülen (Einfluß des Molekulargewichts und der molaren Dosierung) und auf eine spezifische Erhöhung der Beweglichkeit durch Bildung von Assoziaten an den aktiven Zentren der Makromoleküle (Mechanismus II) vereinfacht die bisherigen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der Weichmacher in Hochpolymeren. Die experimentellen Befunde anderer Autoren, z. B. die zahlreichen von **Reed** durchgeführten Weichmacherprüfungen in Vinylite, können so einheitlich und befriedigend gedeutet werden.

**H. A. STUART,** Hannover: Die Bedeutung der Lichterstreuung für die makromolekulare Chemie<sup>1)</sup>.

Der Vortr. behandelte nach einer Einleitung über den bisherigen Stand der Lichterstreuungs-Forschung in Europa die Erweiterungen der theoretischen Grundlagen und der experimentellen Methodik durch **Debye** und andere von diesem angeregte Arbeiten.

<sup>1)</sup> Soll ausführlich in dieser Ztschr. erscheinen.

Die **Debyesche** Betrachtungsweise eröffnet die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung von Molekulargewichten auch bei Fadenmolekülen mit hohem Molekulargewicht, indem auch die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung gemessen wird. Außerdem kann man auf diesem Wege die Abmessungen von Makromolekülen bestimmen. Diese optische Vermessung von Makromolekülen in Lösung entspricht weitgehend der röntgeninterferometrischen Vermessung von Gasmolekülen. Die Frage nach der Form, ob kugelig, statistisch gekrümmt oder gestreckt, läßt sich ebenfalls beantworten. Um zu wirklich quantitativen Zahlenangaben zu gelangen, sind allerdings noch einige theoretische und experimentelle Einzelheiten zu klären. Der Vortr. betonte ausdrücklich, daß diese theoretischen sowie die experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung optisch reiner Lösungen bei den zahlreichen praktischen Problemen, bei denen die Lichterstreuung mit Erfolg benutzt werden kann, keine Rolle spielen. Genannt wurden Untersuchungen des thermischen und zeitlichen Verlaufs von Aggregations-, Polymerisations- und Ausfällungsvorgängen, die Prüfung der Konstanz des mittleren Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung, überhaupt fast jeder Art der optischen Untersuchung von Fraktionen, bei denen eine einfache „optische Wägung“ die zeitraubenden Arbeiten des Ausfällens, Filtrierens, Waschens und Trocknens ersetzen kann.

**F. HORST MÜLLER,** Marburg-Lahn: Die Dispersion des Elastizitätsmoduls bei periodischer Verformung.

Das plastisch-elastische Verhalten zahlreicher Substanzen, insbesondere organischer Gläser und Hochpolymerer, läßt vermuten, daß der Elastizitätsmodul sehr stark mit der Schergeschwindigkeit variiert. Bei periodisch sinusförmiger Verformung lassen sich die Verhältnisse des Elementarvorganges (ein gegebener Zusammenhangsmechanismus mit einem E-Modul und einer Relaxationszeit) durch die **Maxwellsche** Differentialgleichung auch mathematisch fassen. Durch Variation der Frequenz kann die Schergeschwindigkeit über einen weiten Bereich verändert werden. Die Einzelheiten der Methodik und der Auswertung der Versuche werden demnächst im einzelnen dargelegt<sup>2)</sup>.

Mit dieser Methodik war nicht nur die Untersuchung von Kunststoffen möglich, es hat sich vielmehr gezeigt, daß auch Materialien wie Bitumenproben, Kitte usw. charakteristische Diagramme ergeben. Es sind dies vor allem Materialien, von denen bekannt ist, daß sie bei langsamem Verformungen fließen, gegenüber plötzlichen und schnellen Beanspruchungen sich jedoch spröd benehmen. Verschiedene Bitumenproben z. B. geben außerordentlich deutliche und charakteristische Unterschiede und ein besonders hoch gereinigtes Bitumen die ideale Kurve, wie sie einem einzelnen Zusammenhaltsmechanismus entspricht.

Besonders auffällige Änderungen zeigen sich bei äußerer Weichmachung. Polystyrol mit verschiedenen Prozentgehalten an Butylphthalat ergibt mit steigendem Weichmacher naturgemäß eine Verschiebung der Dispersionstemperatur zu niedrigeren Werten. Aus der sich gleichzeitig verbreiterten Schleife erkennt man jedoch, daß das Relaxationsspektrum bei der Zumischung sich so verändert, daß die Mechanismen einheitlicher werden. Die breit auseinandergezogenen Frequenzkurven ändern sich dementsprechend in Richtung auf Stufenkurven hin. Außerdem scheint sich anzudeuten, daß die Bindung der Weichmachermoleküle an die Makromoleküle mit steigender Konzentration zu einer Absättigung führt und weitere Moleküle nur mehr eingelagert werden können. Die Form und die Stellheit der Dispersionstufen mit wachsender Weichmacherkonzentration geben Hinweise in gleicher Richtung. Ebenso sind Füllstoffwirkungen von charakteristischen Veränderungen der gemessenen Kurven begleitet<sup>3)</sup>.

[VB 108]

## Universität Kiel, GDCh Ortsverband Kiel, Chemisches Kolloquium

Festsitzung am 19. Juli 1949 anlässlich des 50jährigen Doktorjubiläums von Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c. Otto Diels

Nach einer kurzen Begrüßung sprach der Dekan der philosophischen Fakultät zu Kiel die Glückwünsche der Fakultät aus und überreichte das von der philosophischen Fakultät der Humboldt-Universität Berlin erneuerte Doktordiplom. Auch die medizinische Fakultät der Universität Kiel ließ durch ihren Dekan ihrem Ehrendoktor die Glückwünsche aussprechen. Prof. Grewe-Kiel würdigte die Lebensarbeit des Jubilars. Der Jubilar dankte für die erwiesenen Ehrungen und zeichnete von einer hohen Warte aus die Lage der chemischen Forschung und die ausgezeichnete Schulung des chemischen Nachwuchses in Deutschland im allgemeinen und im besonderen in den neu erstehenden Instituten in Kiel.

**H. MARTIN,** Kiel: Das Problem der Trennung von Stoffgemischen in Lösung.

Während Krystallisation unmittelbar zu reinen Komponenten führt, geben Entmischungsvorgänge in Lösungen (allgemein in flüssigen Gemischen) grundsätzlich nur Konzentrate, es sei denn, es sind semipermeable Membranen verfügbar. Mit solchen arbeitet die belebte Natur. Der physiologischen Arbeitsweise vergleichbar ist das „Ausäthern“, wenn das zweite Lösungsmittel die eine Gemischkomponente praktisch nicht aufnimmt. Beide Prozesse lassen sich nach dem Vorbild des Gegenstromwärmeauschers im Sinne einer Verminderung des Lösungsmittelbedarfs vervollkommen und kontinuierlich gestalten.

Bei Komponenten, die sich chemisch-physikalisch wenig unterscheiden, so insbesondere auch bei Isotopengemischen, führt die Verteilung auf zwei Lösungsmittel nur zu schwachen Trenneffekten (Trennfaktor  $q \approx 1$ ).

<sup>2)</sup> Demnächst in Z. Elektrochemie.

<sup>3)</sup> Ausführliche Mitteilung der bisherigen Ergebnisse demnächst in Kolloid-Z.