

G. RITZAU, Krefeld: Beitrag zur physikalischen Analyse des Sintervorganges.

Vortr. gab einen Beitrag zur Beschreibung des Sintervorganges durch messende Verfolgung der Änderung der Thermospannung während der Sinterung selbst. Gemessen wurde die Thermospannung, die in einer geschlossenen Kette, bestehend aus einem Metall und dem stabsförmigen Preßling, entsteht und sich ändert, wenn die beiden Berührungsstellen Metall/Preßling bzw. Preßling/Metall verschieden waren. Mit wachsender Temperaturdifferenz wächst auch die Thermospannung. Die Kurve des Verlaufs der Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz der beiden Berührungsstellen mündet nach Ablauf der Sinterung auf einen bei der Abkühlung und folgenden Wiedererhitzung reversibel verlaufenden Kurvenast. Am Beispiel einiger Legierungen (Fe/Ni/Al; Fe/Cu; Cu/Ni) wird das Verfahren erläutert. Eine weitere Verfolgung des Sintervorganges ist dadurch möglich, daß die Differenz-Thermospannung gemessen wird, die in einer Kette entsteht, bestehend aus einem Preßling und einem bereits fertig gesinterten Körper. Mit zunehmender Sintertemperatur strebt diese Differenzthermospannung dem Wert Null zu.

F. SAUERWALD, Halle/Saale: Über Oberflächenschichten, insbes. Oxyd-Schichten und ihren Einfluß auf das Sintern (nach Versuchen von M. Clasing).

Es zeigte sich, daß z. B. durch Anlaufenlassen erzeugte Oxydschichten auf Cu, das als Modellsubstanz benutzt wurde, bei Sintertemperaturen nicht ohne weiteres beständig sind. Es galt also die Umstände von denen die Stabilität von Oxydbeladungen an Kupfer abhängt zu studieren. Bei Kupfer, welches nicht mit Sauerstoff gesättigt ist, spielt nach dem experimentellen Befund die Eindiffusion der Schicht ins Metall bei höheren Temperaturen im allgemeinen die maßgebliche Rolle bei der Instabilität der Sauerstoff-Beladungen. Ferner wurde geprüft, welche Einflüsse instabile und stabile Oxydfilme auf die Festigkeits-eigenschaften gesinteter Kupferkörper haben. Es wurde festgestellt, daß Oxyd-Beladungen, mit denen Kupferpulver versehen wurde, hauptsächlich wenn es sich um instabile Schichten handelt, oft einen günstigen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des entstandenen Sinterkörpers haben können. In vielen Fällen ergab sich aber auch ein unerwünschter Effekt.

H. SCHREINER, Graz (Österreich): Die Anwendung der Emaniermethode in der Pulvermetallurgie.

Die von O. Hahn eingeführte Emaniermethode wird auf die Probleme der Pulvermetallurgie angewendet. Von besonderer Wichtigkeit ist die Anwendung der Emaniermethode auf Sintervorgänge, wo übersichtliche und anschauliche Ergebnisse erhalten werden. Ein weiterer Vorteil ist der, daß das Emaniervermögen bis zu höchsten Temperaturen und zwar bei der Sintertemperatur selbst gemessen werden kann. Aus einer Emaniervermögen-Temperaturkurve sowohl für die Sinterprobe als auch für die gleiche Kompaktprobe übersicht man in einer Versuchsreihe summarisch alle Sinterveränderungen. Auf Grund dieser Voruntersuchung läßt sich im interessierenden Gebiet bei konstanter Sintertemperatur die Sinterkinetik direkt aufnehmen. Es wurden die Sinterkurven reiner Metalle, wie Eisen, Kupfer usw. bestimmt. Der Sinterverlauf des Zweistoffsystems Kupfer/Eisen konnte bei partieller Aktivierung des Eisenpulvers aus den Emaniervermögen-Messungen beschrieben werden.

Daneben können die Diffusionsvorgänge in der Oberfläche und im Gitter getrennt dargestellt werden. Für mehrere Metalle wurde bei Temperaturen von $\alpha < 0,32$ ($\alpha = \frac{T}{T_F}$ Temperatur in absoluter

Zählung) allein die Oberflächendiffusion beobachtet, und bei Temperaturen von $\alpha > 0,39$ dominiert die Gitterdiffusion⁵⁾.

R. WALZEL, Leoben (Österreich): Grundsätzliches zur Frage des trockenen metallischen Verschleißes.

Der Verschleißvorgang wird als eine Überschreitung der Zerreiß- oder Schubfestigkeit der Oberflächenschicht durch die Reibungskräfte aufgefaßt. Die Schwierigkeit der Voraussage von Verschleißwerten und der Übertragbarkeit von Laboratoriumsergebnissen auf den Betrieb liegt sowohl in der schwer überblickbaren Abhängigkeit der Reibungskräfte von vielen Einflüssen, als auch darin, daß die Zerreiß- und Schubfestigkeit der Oberflächenschicht nicht nur durch den Ausgangszustand des Werkstoffes, sondern auch durch die Veränderungen bedingt sind, die dieser durch den Verschleißvorgang selbst erfährt. Es wird versucht, in die Zusammenhänge eine Systematik zu bringen, und es wird an einigen Beispielen gezeigt, wie scheinbar fernliegende Einflüsse den Verschleiß weitgehend ändern können.

A. von ZEERLEDER, Neuhausen (Schweiz): Neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie von Aluminium.

Aluminium nimmt in der Pulvermetallurgie eine Sonderstellung ein. Seine Sinterträchtigkeit bewirkt, daß es bisher kaum für die Herstellung von Sintermetallkörpern verwendet wurde. Das spez. Gewicht für handelsübliches Aluminiumpulver liegt zwischen 0,1 und 0,3, so daß eine abnormal große Volumenverringerung beim Sinterpressen eintritt.

Das für die Herstellung von Aluminium-Sinterkörpern, Marke SAP (Sinter-Aluminium-Pulver), benutzte Pulver wird nach einem besonderen Herstellungsverfahren trotz seiner außerordentlichen Feinheit mit einem spez. Gewicht von 0,8–1 erzeugt. Dieses Pulver wird zuerst kalt, mit einem spezifischen Druck von 20–50 kg/mm² vorgepreßt. Anschließend folgt ein erstes Sintern bei 500–600°, dem ein Warmpressen mit 50 kg/mm² folgt. Die so erzeugten zylindrischen Körper können nun in der Strangpresse bei 500–600° und einem spezifischen Druck von 50–100 kg/mm² zu Rundstangen oder dickwandigen Profilen ausgepreßt werden. Dieses Preßmaterial läßt sich nachher sowohl im Gesenk, wie unter dem Hammer warm weiter verformen. An Stelle des Strangspitzen kann die vorgepreßten Zylinder auch direkt im Gesenk weiter verformt werden.

Die überraschendste Erscheinung ist die außerordentlich hohe Festigkeit, besonders Warmfestigkeit, des aus Reinaluminiumpulver erzeugten SAP. Diese ist umgekehrt proportional zur Kornfeinheit und erreicht bei dem üblichen Pulver von unter 1 μ Teilchengröße über 35 kg/mm². Da jedes einzelne Teilchen von einer Oxydhaut umgeben ist, tritt auch bei lang andauerndem Glühen kein Kornwachstum auf, und die Dauerstandfestigkeit von SAP beträgt bei 400° immer noch ca. 7 kg gegenüber 1–2 kg sämtlicher Aluminium-Legierungen. Bei der Herstellung von SAP muß aber auch der Oxyd-Gehalt des Pulvers in engen Grenzen gehalten werden, da höherer Oxyd-Gehalt bei steigender Festigkeit Dehnung und Zähigkeit beeinträchtigt. Infolge seines außerordentlich feinkörnigen Gefüges zeichnet sich SAP auch durch überlegene Warmermüdfestigkeit aus. Diese liegt bei 300° noch über 10 kg/mm². Die oben geschilderten Eigenschaften lassen SAP als besonders interessanten Werkstoff für Beanspruchungen zwischen 200 und 400° erscheinen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß besonders der moderne Brennkraftmaschinenbau sowohl für Düsentriebwerke wie für Kolbenmotoren sich für SAP interessiert.

V. [VB 401]

⁵⁾ Vgl. H. Schreiner, Österr. Chemiker-Z. 53 [1952] im Druck.

Erweitertes Kolloquium über Makromolekulare, Freiburg i. Br.

24. – 26. April 1952

Prof. Dr. Dr. h. c. H. Staudinger, Direktor des Staatl. Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie, Freiburg/Br., begrüßte bei der Eröffnung Fachgenossen aus Deutschland, der Schweiz, Frankreich, Holland, England und Österreich*).

R. SIGNER, Bern: Ein Viscosimeter für kleine Strömungsgradienten.

In einer nahezu horizontalen Kapillare bewegt sich eine Flüssigkeitssäule mit einer geringen Geschwindigkeit, die u. a. eine Funktion der Flüssigkeitsdichte, ihrer Zähigkeit und des Winkels, den die Kapillare mit der Horizontalen bildet, ist. Ein auf diesem Prinzip beruhendes einfaches Viscosimeter mit Teilkreis für Mes-

* Vgl. Chemiker-Z. 76, 15 [1952].

sungen bei sehr kleinen Strömungsgradienten wurde beschrieben. Es eignet sich besonders zur Untersuchung von verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe mit starken Abweichungen vom Newtonschen Verhalten. Die Kräfte, welche die Flüssigkeitssäule bewegen, sind einerseits die Schwere und andererseits Unterschiede in der Oberflächenspannung an beiden Säulenenden. Bei verschiedenen Winkeln der Kapillare zur Horizontalen sind verschiedene Oberflächenbildungsgeschwindigkeiten vorhanden, so daß das Gerät auch Änderungen der Oberflächenspannung mit der Zeit zu messen gestattet.

Für die Messungen der Viscosität wird aus der Fließgeschwindigkeit verschieden langer Säulen diejenige einer unendlich langen Säule extrapoliert, wobei die Oberflächenkräfte verschwinden.

Polyäthylen zeigt beim Erhitzen auf 400° einen kontinuierlichen Übergang vom zähplastischen Zustand über eine kristalline und vaselinartige Zwischenstufe in gasförmige Endprodukte. Je höher das Molekulargewicht des Ausgangsproduktes ist, desto steiler ist der Abfall des Molekulargewichtes, dessen Endwert im allgemeinen schon nach 50 min erreicht ist. Der Abbau wurde in allen Fällen unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt, teils drucklos in Stickstoff-Atmosphäre, teils unter Eigendruck im geschlossenen Gefäß. Die Analyse der gasförmigen Zerfallsprodukte von Lupolen S, das 80 min bei 405° C behandelt wurde, ergibt: 63 % Paraffin, 19,3 % Olefin, 6,8 % Kohlenoxyd, 7,6 % Wasserstoff. Der verhältnismäßig hohe CO₂-Gehalt der Abgase stammt aus dem Sauerstoff-Gehalt des verzweigten Polyäthylen.

Die thermische Zersetzung von Polyisobutylene ergab neben etwa 45 % Monomeren Kohlenwasserstoff-Fraktionen mit 5–20 C-Atomen. Unter energischen Bedingungen gelingt es, Polyisobutylen fast quantitativ in das Monomere überzuführen.

Der Abbau von Polystyrol liefert die von Staudinger und Steinhofer (Liebigs Ann. Chem. 517, 35 [1935]) beschriebenen Kohlenwasserstoffe, 2,4-Diphenyl-1-buten, 1,3-Diphenylpropan, 2,4,6-Triphenyl-1-hexen, 1,3,5-Triphenylpentan, neben ungesättigten höheren Kohlenwasserstoffen.

Polyvinylchlorid gab unter starker Chlorwasserstoff-Abspaltung zwischen 69–345° siedende Kohlenwasserstoffe mit geringem Chlor-Gehalt (0,6–1,9 %) neben größeren Mengen eines kohligen Rückstandes.

Polyvinylidenechlorid spaltet 67,5 % HCl beim Erhitzen ab und hinterläßt eine poröse Kohle mit einem Chlor-Gehalt von 12,1 %.

Polyvinyl-methyläther liefert ein Flüssigkeitsgemisch, das eine Reihe von Fraktionen vom Kp 50–93° und 73–204° bei 14 mm ergibt. In den niedersiedenden Fraktionen ist hauptsächlich Methanol enthalten. Die höheren Fraktionen enthalten wenig Sauerstoff und bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen.

Polyvinyl-äthyläther liefert neben ca. 20 % des Monomeren 20,4 % Äthanol und höhersiedende Produkte vom Kp 52–220° bei 17 mm.

Polyacrylsäuremethylester spaltet neben Methanol ein Gemisch flüssiger Produkte ab, die von 69–130° sieden.

Polyacrylsäure-äthylester liefert Ameisensäure-äthylester, Äthylalkohol und hochsiedende Sauerstoff-haltige Produkte, Kp 74–246° bei 14 mm.

Polymethacrylsäureester lassen sich bei 400° fast quantitativ in das Monomere zurückverwandeln. Beim langsamen Erhitzen können flüssige Zwischenstufen in einer Menge von 12 % isoliert werden.

Polyacrylnitril liefert neben Ammoniak und freier Blausäure 4,8 % des Monomeren und Stickstoff-haltige Fraktionen vom Kp 102–236° bei 16 mm neben einem Zersetzungsrückstand von 66 %.

Polyvinylester (Mowilith 70) spaltet erhebliche Mengen Essigsäure ab, neben geringen Mengen höhersiedender Produkte vom Kp 60–170° bei 15 mm.

Polyvinylcarbazol spaltet sich fast quantitativ in Carbazol und Acetylen zurück.

Polykondensationsprodukte vom Typ der Phenoplaste liefern als Spaltprodukte Phenol, Formaldehyd und Diphenylmethan. Harnstoffharze liefern Ammoniak, Methylamin und geringe Mengen höhersiedender Produkte neben kohligen Rückständen.

Superpolyamide vom Typ des Perlon lassen sich weitgehend in das Monomere zurückspalten, besonders in Gegenwart kleiner Mengen Ätzalkalien. Nylon erleidet weitgehenden Abbau. Als Zersetzungspunkte wurden Hexamethylendiamin, Cyclopentanon und Ammoniak beobachtet.

W. KUHN, Basel: Beeinflussung der Mischbarkeit hochpolymerer Lösungen durch Röhren.

Eine Lösung, welche z. B. zu 97,1 % aus Benzol, zu 1,14 % aus Polystyrol und zu 1,8 % aus Athylellulose je ungefähr vom Polymerisationsgrad 1000 besteht, entmischt sich unterhalb 31,7° C in zwei Phasen.

In der Nähe des Entmischungspunktes zeigen solche Lösungen Viscositätsanomalien und unterhalb des Entmischungspunktes läßt sich in strömender Lösung eine Deformation sowie eine Änderung der Größe der Tropfen feststellen.

Bei geeigneter Temperatur (hier bei 22° C) wird die Lösung bei einem bestimmten Strömungsgefälle q (in unserem Falle bei $q = 200$) völlig homogen. Allgemein besteht zwischen dem Strömungsgefälle q_{kr} , bei welchem völlige Homogenisierung des Systems eintritt und der Temperatur ΔT , um die wir uns unter-

halb der kritischen Lösungstemperatur (unterhalb 31,7° C) befinden, die Beziehung

$$q_{kr} = 204 T$$

Der Effekt kann dadurch gedeutet werden, daß bei größerem Strömungsgefälle die Dicke der Grenzflächenregion der Tropfen gegen das Einbettungsmedium von der Größenordnung der Knäudurchmesser der suspendierten Fadenmoleküle wird und daß in solchem Falle eine Verminderung der freien Grenzflächenenergie durch Stoffaustausch zwischen den Tropfen und der Umgebung eintritt. Dadurch ergibt sich eine Angleichung der Zusammensetzung des Tropfchens an die der umgebenden Lösung. Es hat dies eine Herabsetzung von δ und damit eine weitere Erweiterung der Tropfchenabmessungen zur Folge, die zur völligen Auflösung der Tropfen, zur Homogenisierung der Lösung führt.

Grundsätzlich gelten die Betrachtungen nicht nur für sich entmischende Lösungen von Hochpolymeren, sondern für beliebige kritische Lösungsscheinungen bei Flüssigkeiten und auch für die kritischen Erscheinungen bei Gasen. Es werden die gegenseitigen Löslichkeiten bzw. die Dampfdrücke grundsätzlich durch Aufrechterhaltung eines Strömungsgefäßes erhöht.

A. WEIDINGER, Utrecht: Röntgenographische Messungen an hydrolytisch abgebauter Cellulose.

Vortr. teilt eine Methode mit, um die Kristallinität der Cellulose röntgenographisch quantitativ zu bestimmen. Mit dieser Methode wird der Einfluß der Säurehydrolyse auf den Kristallinitätsgrad nativer und regenerierter Cellulose untersucht. Es zeigt sich, daß die native Cellulose ihren ursprünglichen Kristallisationsgrad (70 %) behält, während bei regenerierter Cellulose der Kristallisationswert von 39 % auf 50 % steigt.

G. V. SCHULZ, Mainz: Über native Cellulose.

Frühere Arbeiten ergänzend¹⁾, wurde über Versuche berichtet, die ergaben, daß der durchschnittliche Polymerisationsgrad der nativen Cellulose (aus Baumwolle, Ramie und Chinagras) höher ist, als man bisher annahm.

H. CORTE, Mannheim-Waldhof: Über den Austausch von schwerem Wasser an Cellulose.

Wenn man schweres Wasser in Dampfform auf Cellulose einwirkt, so werden die OH-Gruppen der Cellulose je nach der angewandten Menge D₂O mehr oder weniger stark gegen OD-Gruppen ausgetauscht. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch das Mischungsverhältnis D₂O/H₂O in der Gasphase gekennzeichnet ist. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei Erhöhung des Austausches zur höheren H₂O-Konzentration im Dampfraum. Durch sukzessiven Austausch mit nacheinander zugefügten Mengen D₂O erhält man eine Verteilungskurve für die Austauschbarkeit oder, wie man naheliegenderweise schließen kann, für den Bindungszustand der Hydroxyl-Gruppen der Cellulose. Insbesondere erkennt man eine deutliche Trennung in drei Gruppen, die man als „freie“, „gebundene“ und „kristallin geordnete“ bezeichnen könnte. Eine spezielle Anwendung ergibt sich in dem Vergleich von Zellstoff mit festen Papieren, bei denen eine Verminderung der „freien“ Hydroxyl-Gruppen aufzutreten scheint. Sie gibt sich als Abnahme der Austauschbarkeit zu erkennen und ist vielleicht ein Hinweis auf die Natur der Faserbindung im Papier.

E. HUSEMANN, Freiburg: Über natürliche und synthetische Amylose.

In Zusammenarbeit mit H. Bartl und E. Schupp wurden Amylose aus Kartoffelstärke und fermentativ synthetisierte Amylose hinsichtlich der Größe und Gestalt der Moleküle untersucht und miteinander verglichen.

Für die natürliche Amylose ergab sich ein Mindestmolekulargewicht von 1 Million. Der Wert wurde berechnet aus schonend bei -13° C hergestellten 2^{1/2} Acetaten. Durch Acetylierungen unter verschiedenen Bedingungen wurde nachgewiesen, daß die Amylose zum Unterschied vom Amylopektin bei der üblichen Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid abgebaut wird. Die Umsetzung verläuft also nicht polymeranalog, und die Literaturwerte sind erheblich zu niedrig.

Das durch Kartoffel-Phosphorylase aus Cori-Ester synthetisierte Produkt besitzt nur ein Molekulargewicht von ca. 20000. Die Begrenzung der Kettenlänge bei so niedrigen Werten wird nicht dadurch bedingt, daß das Polysaccharid infolge seiner Schwerlöslichkeit aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, denn Synthesen in verbesserten Lösungsmitteln führen zu Substanzen gleicher Kettenlänge.

¹⁾ Z. Naturforsch. 1, 268 [1946].

Über die Molekelgestalt der natürlichen Amylose wurden Aufschlüsse erhalten durch Viscositätsmessungen an Acetaten verschiedener Acetyl-Gehalts in Chloroform und Aceton. Aus der abnorm starken Viscositätszunahme zwischen Acetyl-Gehalten von 40 und 45 % wird auf eine Streckung der Molekeln bei der Vollsubstitution geschlossen. Diese Streckung bleibt bei der Verseifung erhalten. Daher nimmt bei der Umsetzungsfolge - Amylose, Triacetat, Amylose - die Viscositätszahl des Polysaccharides zu, trotz des unvermeidlichen Abbaus. Die Amylose-Molekeln besitzen also keine konstante Gestalt, und es besteht daher auch keine eindeutige Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht.

Visositätsmessungen an frischen wässrigen Amyloselösungen ergaben, daß die Molekeln im Stärkekorn gestreckt vorliegen und sich in Lösung kontrahieren. Auch im festen Zustand findet eine langsame Kontraktion statt.

Die Molekelgestalt der synthetischen Amylose ist von der Entstehungstemperatur abhängig. Bei 37° C wird die kontrahierte Form erhalten, bei 0° eine wesentlich gestrecktere.

G. SCHRAMM, Tübingen: *Über das Kartoffel-Y-Virus.*

Das Virus ist sehr empfindlich, es wird bei $p_{H_2} 3,6$ und bei $p_{H_2} 9$ in 24 h inaktiviert und ist auch in neutraler Lösung nur begrenzt haltbar. Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen erscheint es fadenförmig. Die statistische Auswertung der Längenverteilung liefert ein Häufigkeitsmaximum bei 700 μ ; daneben finden sich aber auch kleinere Bruchstücke. Die Dicke der Virusfäden ergibt sich zu etwa 13 μ . Aus den Abmessungen und dem spezifischen Volumen von 0,74 berechnet sich das Molekulargewicht zu $75 \cdot 10^6$ und eine theoretische Sedimentationskonstante $s_{20} = 201$ S. Die Untersuchung in der Ultrazentrifuge ergibt einen verhältnismäßig einheitlichen Hauptgradienten, daneben finden sich aber auch Beimengungen an langsamer sedimentierenden Zerfallsprodukten. Da diese sich nicht vollständig entfernen lassen, konnte die Diffusionskonstante nicht bestimmt werden. Die Sedimentationskonstante des Virus ist stark von der Konzentration abhängig. Durch Extrapolation ergibt sich für $c = \varnothing s_{20} = 200$ S. Dieser Wert stimmt mit dem berechneten gut überein. Die elektronenmikroskopisch ermittelte Dicke und damit das Molekulargewicht von $75 \cdot 10^6$ darf als gesichert gelten. Das Y-Virus ist also wesentlich länger und etwas dünner als das Tabakmosaikvirus, für dessen Dimensionen 280 und 15 μ gefunden wurden.

E. WALDSCHMIDT-LEITZ, München: *Über die Bestimmung der endständigen Aminosäuren in Peptiden und Proteinen.*

Von den Verfahren zur Bestimmung der amino-endständigen Aminosäuren in Peptiden und Proteinen ist das der Kuppelung mit Dinitrofluorbenzol nach *Sanger* das einfachste und eleganteste. Mit seiner Anwendung wurde z. B. für gereinigtes Clupein festgestellt, daß dessen Peptid-Kette am Amino-Ende durch Prolin eröffnet wird. Da das Dinitrophenyl (DNP)-Clupein gleichwie das nichtsubstituierte Protein durch Trypsin gespalten wird, konnte auch die Natur der dem endständigen Prolin benachbarten Bausteine durch Analyse des bei der Spaltung erhaltenen DNP-Peptids aufgeklärt werden.

Anschließend an die *Sanger*sche Methode wurde ein Verfahren zur Bestimmung der carboxyl-endständigen Aminosäuren ausgearbeitet. Es beruht auf der Spaltung der DNP-Derivate von Peptiden und Proteinen durch Carboxypeptidase und der papierchromatographischen Analyse der abgespaltenen Aminosäuren. So werden aus DNP-Clupein durch Carboxypeptidase nacheinander 2 Arginin, 1 Alanin und 1 Valin abgespalten, welche in dieser Reihenfolge am Carboxyl-Ende des Clupeins angeordnet zu sein scheinen. DNP-Insulin ergibt bei der Spaltung zuerst Tryosin neben Glykokoll, daraufhin eine Anzahl anderer Aminosäuren, deren Reihenfolge und damit Anordnung am Carboxyl-Ende der Molekel noch der Aufklärung bedarf.

F. A. HENGLEIN, Karlsruhe: *Über das Geliervermögen der Polykieselsäure.*

Im Zusammenhang mit einer Theorie der Geleebildung bei Pektinen²⁾ wurde³⁾ über Rübenzuckergelees mit Polykieselsäure berichtet.

Wie bei den Pektinen erhält man auch bei Polykieselsäure mit Glycerin bzw. Alkohol Gelees. Weitere Untersuchungen über das Geliervermögen der Polykieselsäure wurden mit niederen Fettsäuren und Oxysäuren angestellt. Es zeigt sich, daß die Oxysäuren (Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure) leicht gelieren, während die Fettsäuren nur geringe (Ameisensäure, Oxalsäure) oder gar keine Neigung zur Geleebildung aufweisen (Eissigsäure).

²⁾ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90, 417 [1950].
³⁾ Makromol. Chem. 7, 177 [1951].

säure, Propionsäure, Buttersäure). Auch Substanzen mit phenolischen OH-Gruppen (Pyrogallol, Resorcin, Phenol) und solche, die anstatt OH-Gruppen NH₂-Gruppierungen mit starken Dipolkräften enthalten (Harnstoff, Formamid) bilden mit Polykieselsäure Gelees. Gleicher gilt von anorganischen Stoffen, wie H₂O₂ (30 proz. wässrige Lös.), konz. HCl, 84-85 % Phosphorsäure und Schwefelsäure (z. B. 37,5 proz.).

Diese Versuche stützen die Theorie der Geleebildung von makromolekularen, OH-Gruppen enthaltenden Stoffen mit wasserlöslichen, niedermolekularen ebenfalls OH- bzw. NH₂-Gruppen führenden Stoffen durch Betätigung starker Nebenvalenzverknüpfungen (Dipolkräfte und Wasserstoff-Brücken).

Die Geleefestigkeit, die mit dem Lüerschen Pektinometer gemessen wurde, steigt mit konstanter SiO₂-Menge bei zunehmendem Gehalt der niedermolekularen, OH- bzw. NH₂-Gruppen enthaltenden Substanzen. Durch relativ kleine Erhöhung der Kiesel säure-Menge tritt jedoch ungleich größere Zunahme der Festigkeit ein.

W. STARCK, Frankfurt/M.-Höchst: *Über Fluor-haltige Polymerisationsprodukte^{3a)}.*

1934 wurden erstmals F- und Cl-haltige Äthylen-Polymerisate von den Farbwerken Höchst hergestellt. Während des letzten Krieges wurde von DuPont das polymere Tetrafluoräthylen als „Teflon“ entwickelt. Seit 1½ Jahren bringt die Fa. The Kellogg Co. Polytrifluor-chloräthylen als „Kel-F“ in den Handel. Letzteres wird jetzt von den Farbwerken Höchst als „Hostaflon“ fabriziert.

Herstellung und Verarbeitungsverfahren wurden mitgeteilt. Während Polytetrafluoräthylen nur durch Verpressung bei Raumtemperatur unter Druck und anschließendes Sintern beim Erweichungspunkt verformt werden kann, ist Polytrifluor-chloräthylen nach den üblichen thermoplastischen Verfahren bei ca. 250° zu verarbeiten.

K. ÜBERREITER, Berlin: *Über Polyäthylene⁴⁾.*

H. BATZER, Freiburg: *Über Polymerisatleder.*

Zur Klärung der Vorgänge bei der Gerbung wurde die Haut durch ein definiertes Polyamid (Ultramid 6 A) ersetzt. Die Gerbstoffadsorption an Hautpulver und Ultramid bezogen auf den Stickstoff-Gehalt der Adsorbentien ist identisch. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen wurde die Gerbung als „dehydriertisierende Weichmachung des Kollagens“ betrachtet⁵⁾.

Auf Grund dieser Arbeitshypothese wurde versucht, aus Haut Leder zu erhalten, indem Polymerisate eingelagert wurden⁶⁾. Bei Eindringen von monomeren Vinyl-Verbindungen und Polymerisation derselben innerhalb der Haut wurden dann lederartige Produkte erhalten, wenn das fertige Mischpolymerisat innere Weichmacher enthielt. Günstige Leder-eigenschaften ergab die Verwendung von Styrol, Vinyläthern und Maleinsäureanhydrid, die in Emulsion monomer in Haut eingelagert und bei 40° in Gegenwart eines Redoxsystems polymerisiert wurden. Dabei wurden Leder mit hoher Zerreißfestigkeit und Wasserbeständigkeit, aber verringriger Luftdurchlässigkeit erhalten.

H. KÄMMERER, Mainz: *Zur Kinetik der Polykondensation von Phenolalkoholen⁷⁾.*

O. FUCHS, Frankfurt/M.-Höchst: *Abbauerscheinungen beim Polyvinylacetat.*

Die von *Staudinger* und *Wirth*⁸⁾ gefundene Verkürzung der Molekellkette bei der Verseifung von Polyvinylacetat wurde untersucht. Sie findet nur bei der erstmaligen Verseifung statt (in Übereinstimmung mit *Staudinger* und *Wirth*). Im allgemein ist sie umso größer, je höher der Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes ist. Der Abbau tritt bei alkalischer und saurer Verseifung auf. Die Größe des Abbaues ist unabhängig von der Katalysatormenge und der Temperatur. Die Untersuchung des zeitlichen Ablaufes ergibt, daß der Abbau rascher abläuft, als die Verseifung. Daneben wurde der mechanische Abbau von Polyvinylacetat untersucht. Der Vergleich mit dem Verseifungsabbau zeigt, daß beide Abbauarten im wesentlichen an der gleichen Stelle der Makromolekel stattfinden. Die Ergebnisse können durch die Annahme erklärt werden, daß das Polyvinylacetat durch Spuren von Vinylcrotonat (0,05 % bezogen auf Vinylacetat) oder einer anderen verseifbaren Verbindung mit zwei polymerisationsfähigen Doppelbindungen vernetzt ist.

^{3a)} Zu diesem Thema erscheint in Kürze ein ausführlicher Beitrag in dieser Ztschr.

⁴⁾ Vgl. Makromol. Chem. 8, 21 [1952].

⁵⁾ Vgl. Makromol. Chem. 7, 320 [1951].

⁶⁾ H. J. Grunewald, Dissert. Freiburg 1952.

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 225 [1952].

⁸⁾ Vgl. J. prakt. Chem. 165, 261 [1940].

L. KUCHLER, Frankfurt/M.-Höchst: *Polymerisationsreaktionen mit Kationenmechanismus.*

J. W. BREITENBACH, Wien: *Die Übertragungsreaktion bei der Radikalkettenpolymerisation.*

Das Ausmaß der Kettenübertragungsreaktionen und damit ihre Bedeutung für den Polymerisationsvorgang ist von Fall zu Fall sehr verschieden. Aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Kettenüberträgers kann die Übertragungskonstante berechnet werden. Es wurden quantitative Angaben über die Übertragungskonstanten für einige Monomere, Polymerisationsanreger und Lösungsmittel gemacht.

H. KRÄSSIG, Freiburg i. Br.: *Über Formaldehyd-Derivate von Diaminen.*

Durch Untersuchungen am polymeren, amorphen und unlöslichen Reaktionsprodukt aus Hexamethylendiamin und Formaldehyd konnte gezeigt werden, daß unter Depolymerisation der polymeren Verbindung stets monomeres N,N'-Bismethylen-hexamethylen bzw. seine Verbindungen entstehen. Erwähnt wurden die Bildung von Salzen, die Reduktion zum N,N'-Dimethyl-hexamethylen-diamin, kryoskopische Messungen in Phenol, Dekanol und Cetylalkohol sowie die Darstellung der Hexamethylen-bis-imino-methansulfosäure und ihr Umsatz zur entspr. Bis-iminoessigsäure.

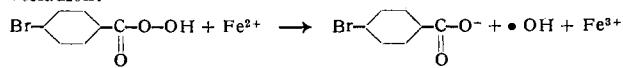
Entsprechende Untersuchungen wurden durch Greber am Diäthylen-tetramethylen-tetramin, das beim Umsatz von Äthylen-diamin und Formaldehyd entsteht, ausgeführt. Sie ergaben, daß dies dimere Produkt in stereoisomeren Modifikationen vorkommt und beständiger ist. Neben den kristallinen Formen konnte die Bildung eines unlöslichen, amorphen Produktes nachgewiesen werden, das als höheres Polymeres angesehen werden kann.

Für die Untersuchung über die Art der Entstehung der polymeren Bis-methylen-Verbindungen der aliphatischen Diamine zeigten sich beim Umsatz von Tetramethylendiamin und Formaldehyd die günstigsten Verhältnisse. Man erhält unter bestimmten Bedingungen viscose Flüssigkeiten der analytischen Zusammensetzung der Bismethylen-Verbindung und Mol.-Gew. von ca. 300–500, die unter 120° langsam, oberhalb schlagartig zu festen amorphen und unlöslichen Substanzen gleicher Zusammensetzung polymerisieren. Da alle Produkte keinen Sauerstoff enthalten, verläuft die Polymerisation über die primär durch Kondensation entstandenen Bismethylen-Verbindungen. Es wurde bewiesen, daß ein Gemisch von Polymerhomologen vorliegt. Für die Beziehung zwischen Viscosität und Mol.-Gew. ergibt sich im Molekulargewichtsbereich von ca. 300–4000 für Lösungen in Benzol $Z_\eta = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$.

F. H. MÜLLER, Marburg: *Über den Mechanismus der Kaltverstreckung und das Fließen bei linearen Hochpolymeren⁹⁾.*

R. SCHULZ, Mainz: *Radikalbildung bei der Redoxpolymerisation mit Peroxyden und zweiwertigem Eisen.*

Der Vorteil der Polymerisationsauslösung zum Nachweis von Radikalen besteht darin, daß sehr geringe Radikalkonzentrationen noch sicher nachgewiesen werden können und daß das auslösende Radikal am Kettenende der gebildeten Makromoleköl eingebaut und somit fixiert wird. Mit Hilfe der Polymerisation von Styrol in benzolischer Lösung wurden die Radikale nachgewiesen und identifiziert, die bei der Redoxreaktion zwischen organischen Peroxyden und organischen Eisenverbindungen entstehen. Zur analytischen Ermittlung der eingebauten Endgruppen wurden Bromsubstituierte Peroxyde verwandt. p-Brom-benzoylperoxyd (Brom-acetylperoxyd) liefert bei der Redoxreaktion mit Fe^{II} Brom-perbenzoyl-Radikale, die im Polymerisat als Ester-Endgruppen eingebaut sind. Die Zahl der pro Makromoleköl eingebauten Endgruppen liegt zwischen 2 und 3. Die Molekulargewichte konnten bisher nur viscosimetrisch bestimmt werden. Bei der Reaktion von Brombenzoyl-acetylperoxyd und Bromcumol-hydroperoxyd mit Fe^{II} entstehen ebenfalls Brom-haltige Radikale; die Bromatomzahl ist hier aber nur etwa 2. Die Redoxreaktion zwischen p-Brom-benzopersäure und Fe^{II} kann nur nach folgendem Schema verlaufen:



denn die Bromatomzahl der entstehenden Polymerisate ist null; demnach hat sich kein Brom-perbenzoyl-Radikal gebildet. Der Nachweis der als primäre oder sekundäre Alkohol-Gruppen eingebauten OH-Radikale ist in Angriff genommen. Die geschilderte Methode ermöglicht die Aufklärung der Primär-Reaktion von Redox-Vorgängen.

⁹⁾ Vgl. Kolloid-Z. 126, 65 [1952].

G. WUNSCH, Karlsruhe: *Über Schwermetallpektinate.*

Es wurde über die Herstellung von Pektinaten und Pektaten des Fe, Ag, Zn, Ni, Co, Cu, Hg, Pb, Cr, Cd, Mn berichtet. Die aus wässriger Pektinlösung durch Zugabe von Schwermetallsalzlösung erhaltenen gallertartigen Niederschläge müssen als Neutralsalze des Pektins aufgefaßt werden, da die analytisch bestimmten Metallgehalte mit den theoretisch aus dem Veresterungsgrad berechneten gut übereinstimmen. Zur Ausfällung reicht die theoretische Metallsalzmenge aus, jedoch wurde stets ein kleiner Überschuss angewandt.

Die Fällbarkeit geht mit zunehmendem Veresterungsgrad zurück, 100 % verestertes Pektin ist nicht mehr fällbar. Mit Fe^{II}, Hg^{II}, Cu^{II} und Pb^{II}-Salzlösungen konnte bis zu 95 % verestertes Pektin gefällt werden, während Ag- und Mn-Pektinate nur ausfallen, wenn der Veresterungsgrad < 8 % ist. Die Fällungen treten bereits im ziemlich sauren pH-Bereich auf. Heißer konz. Ammoniak oder verdünnte Salzsäure lösen die Niederschläge (bei den Pektaten bleibt die unlösliche Pektinsäure zurück).

Durch Schwefelwasserstoff werden aus den wässrigen Aufschlammungen der Pektinate (ausgenommen Chrompektinat) die Metallsulfide gebildet, die durch das freigewordene Pektin in kolloidaler Lösung gehalten werden (besonders ausgeprägt beim Cd-Pektinat).

Die Silberpektinate sind lichtempfindlich.

O. FUCHS, Frankfurt/M.-Höchst: *Neue Beobachtungen über Inclusionserscheinungen.*

Die von Staudinger und Mitarbeitern¹⁰⁾ beschriebene Inclusion von Lösungs- und Nichtlösungsmittern durch hochpolymere Substanzen macht sich z. B. dann sehr störend bemerkbar, wenn es sich um die genaue Bestimmung des Festgehaltes der Lösung eines Hochpolymeren handelt. An mehreren Hochpolymeren wird gezeigt, daß die Inclusion weitgehend beseitigt werden kann, wenn das Polymerisat zuerst aus der Lösung ausgefällt und das Gemisch gemeinsam eingedampft wird. Die benötigte Menge an Fällungsmittel beträgt das 3 bis 5-fache der Menge an Lösungsmittel. Das Fällungsmittel soll möglichst etwas höher sieden als das Lösungsmittel. Beispiel: Chloroform wird von Polymethacrylsäure-methylester zu etwa 15 % (bezogen auf Festsubstanz) includiert. Nach Zusatz der dreifachen Menge Methanol fällt die includierte Menge auf unter 0,5 %.

H. BATZER, Freiburg: *Über Polyester der Fumar- und Maleinsäure.*

An linearen, unsubstituierten und substituierten Polyesteren wurde der Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Kettenlängenzahl (n) untersucht; insbes. die Abhängigkeit der Viscositätszahl Z_η ¹¹⁾.

In diese Untersuchungen wurden die Polyester aus Maleinsäure und Fumarsäure mit Hexandiol einbezogen¹²⁾. Für den untersuchten Bereich gilt als Viscositätsbeziehung

$$Z_\eta = K \cdot n^x \quad (1)$$

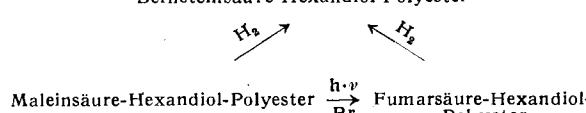
Die Tabelle gibt die Werte für den Exponenten x, der ein Maß für die Kontraktion (Knäuelung) darstellt, für die verschiedenen fraktionierten Polyester in den jeweiligen Lösungsmitteln bei 20 bzw. 60° wieder.

Lösungsmittel	Maleinsäure-Hexandiol	Fumarsäure-Hexandiol	Bernsteinsäure-Hexandiol	Sebacinsäure-Hexandiol	Sebacinsäure-1,16-Hexadekandiol
Chloroform	20° 0,73	0,80	0,79	0,70	0,695
	60° 0,72	0,80	0,78	0,68	0,69
Benzol	20° 0,60	—	0,70	0,67	0,73*)
	60° 0,615	—	0,72	0,70	0,765

*) Bei 30° C gemessen.

Als Strukturbeweis wurden die Polyester aus Maleinsäure und Fumarsäure polymeranalog ineinander übergeführt, bzw. durch Hydrierung mit Polyesteren aus Bernsteinsäure in Beziehung gebracht, gemäß Schema:

Bernsteinsäure-Hexandiol-Polyester



Durch osmotische Messungen wurde die polymeranaloge Umsetzung nachgewiesen; untersuchter Bereich M 10000–60000.

G. Soder [VB 389]

¹⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 152 [1952].

¹¹⁾ S. Makromol. Chem. 5, 5 [1950], 8, 41 [1952].

¹²⁾ B. Mohr, Dissert. Freiburg 1952.