

und ausäthern darf a) kein unter der Quarzlampe fluoreszierender Bestandteil in den Äther übergehen (Ausnahmen: Erythrosin, Thiazinbraun, Chrysoin), b) durch n/10 HCl der Äther-Lösung kein diazotierbarer, in alkalischem Medium mit  $\beta$ -Naphthol kupplender Bestandteil entzogen werden. Vortr. fand mit J. Treis, daß die zugelassenen Lebensmittelfarbstoffe durch fraktionierte Ausschüttung mit 2n- und 0,2n-Schwefelsäure aus amyalkoholischer Lösung nach Gruppen aufgetrennt werden können. Einzelne Farbstoffe können alsdann durch die Absorptionsspektren in neutraler und saurer Lösung identifiziert werden. Die chromatographische Identifizierung nach Thaler<sup>2)</sup> und Sommer wird durch die fraktionierte Ausschüttung vereinfacht.

**B. RÖSSLER**, Krefeld: Erfahrungen mit den Methoden zur Bestimmung des Alters von Eiern.

1952 und 1953 waren mehrfach Eier im Handel, die zu Unrecht als „frisch“ oder gar „vollfrisch“ bezeichnet worden waren. In einem Strafverfahren wurde die Frage nach dem Alter der Eier gestellt. Die üblichen Bestimmungsmethoden, wie Messung der Luftkammer und der Wichte, erwiesen sich als zu ungenau. Brauchbare Ergebnisse wurden durch die Bestimmung der Gefrierpunktdifferenz zwischen Eiklar und Eigelb erhalten.

**W. STOLDT**, Kiel: Ist die z. Zt. gültige Butter-Verordnung reformbedürftig?

**E. DREWS**, Detmold: Papierchromatographische Untersuchungen an Bäckereihilfsstoffen, Brot und Backwaren<sup>3)</sup>.

**B. RÖSSLER**, Krefeld: Welche Anforderungen sind an den Reinheitsgrad von Speiseessig zu stellen?

Eine Reihe von chem. Untersuchungsämtern hat in den vergangenen Jahren stark verunreinigten Speiseessig beanstandet. Es ergab sich, daß reine Essigsäure mit technischer Essigsäure vermischt worden war. Die Reinheitsbestimmungen für Speiseessig bzw. Essigsäure reichen nicht mehr aus und müssen in einer neuen Essig-Verordnung schärfer gefaßt werden. Guten Dienst bei der Essigprüfung leistet der Permanganat-Test. Wird er nicht erfüllt, so ist genauestens zu analysieren<sup>4)</sup>.

**E. GOLDSTEIN**, Bielefeld: Fällt Mate unter die Tee-Verordnung?

<sup>2)</sup> Ebenda 64, 314 [1952]; 65, 562 [1953].

<sup>3)</sup> Vgl. das Referat in dem Bericht über die Getreide-Chemiker-Tagung, diese Ztschr. 66, 480 [1954].

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 166 [1953].

**W. WIRTH**, Köln: Fremdfettuntersuchungen in Schokoladen.

Es ist der Anreiz gegeben, Schokolade mit gehärteten Fetten vom Fp 34–38°, die nur  $1/4$ – $1/6$  der Kakaobutter kosten, zu verschärfen. Geringe Zusätze können mit den üblichen Fett-Kennzahlen (Verseifungszahl, Jodzahl, Refraktion) nicht erkannt werden. Schokoladefett enthält heute meist etwas Nuß- oder Mandelöl aus den erlaubten Zusätzen von bis zu 5 % Nüssen oder Mandeln. Der sichere Nachweis auch von geringen Hartfettzusätzen ist durch Bestimmung des Iso-ölsäure-Gehaltes nach Grossfeld möglich.

**F. MATT**, Gelsenkirchen: Über eine chromatographische Bestimmung der l-Ascorbinsäure.

In Fortsetzung qualitativer Versuche<sup>5)</sup> wurde ein quantitatives Bestimmungsverfahren für l-Ascorbinsäure bei Gegenwart folgender störender Stoffe ausgearbeitet: Redukton, Reduktinsäure, Glutathion, Cystein, Fe<sup>2+</sup>-Ion, Sn<sup>2+</sup>-Ion, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Die nach dem absteigenden Verfahren hergestellten Papierchromatogramme mit Butanol-Wasser (4:6, dazu 2 % Oxalsäure und Spuren KCN) werden nach 5 stündiger Laufzeit 1 min bei 105 °C getrocknet und dann zerschnitten. Die Bahn mit der Vergleichslösung wird mit Molybdän-Reagens besprührt, nach dem Trocknen bei 105 °C entsteht am Sitz der Ascorbinsäure ein blauer Fleck von Molybdänblau. Auf der Bahn mit der untersuchten Lösung wird darauf der entspr. Fleck ausgeschnitten und mit schwach oxalsaurer Wasser eluiert, wobei zur Verhinderung von Ascorbinsäure-Verlusten ein kräftiger CO<sub>2</sub>-Strom eingeleitet wird. Dann wird die Ascorbinsäure (erforderliche Mindestmenge 2–3 γ) mit n/1000 2,6-Dichlor-phenol-indophenol titriert. Ein auf dem Reduktionsvermögen des Papiers beruhender Blindwert ist vom Titrationsergebnis abzuziehen. Dehydroascorbinsäure kann bestimmt werden, wenn sie vor der Chromatographie mit H<sub>2</sub>S nach v. Fellenberg reduziert wird.

Rf-Werte auf Papier 2043b M. Schleicher & Schüll:

Ascorbinsäure	0,23–0,26	Fe <sup>2+</sup>	0
Isoascorbinsäure	0,26	Sn <sup>2+</sup>	0,137
Redukton	0,50	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0
Reduktinsäure	0,59	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,07
Cystein	0,083	versch. Pflanzenfarbstoffe	
Glutathion	0	unter 0,23	

Zucker verlangsamt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ascorbinsäure erst ab Konzentrationen von 60 %.

Molybdän-Reagons: a) 150 g Ammonmolybdat in 111 % Ammoniak, b) HCl-Natriumcitrat-Puffer nach Sörensen pH 3,8, c) konz. Schwefelsäure. Mischungsverhältnis: 3 ml Molybdat-Lösung, 2 ml Puffer, 3 Tropfen konz. Schwefelsäure.

—St. [VB 571]

<sup>5)</sup> Vgl. ebenda 65, 356 [1953].

## GDCh-Fachgruppen „Körperfarben und Anstrichstoffe“ und „Kunststoffe und Kautschuk“

Vom 21. bis 23. April 1954 hielten die beiden Fachgruppen der GDCh ihre Tagungen in Bad Dürkheim, bzw. Ludwigshafen/Rh. ab. Der Vormittag des 22. April war gemeinsamen Vorträgen gewidmet (Vortrag von Dr. B. Cyriax, Dr.-Ing. K. Mienes u. Prof. Dr. K. Hamann). An diesen Vorträgen nahmen etwa 600 Zuhörer teil.

am 21. April 1954

Körperfarben und Anstrichstoffe

**J. DANS**, Berlin: Über anstrichtechnische Forschung insbes. die der Filmquellung.

Beobachtungen führen dazu anzunehmen, daß Filme aus hochmolekularen Kunststoffen eine Struktur aufweisen, die zu einem lokalen Quellen führt. Es treten an diesen Stellen kleinste Kuppen auf, die sich allmählich vergrößern, ohne daß ihre Zahl merklich zunimmt. Diese Kuppen werden besonders gut sichtbar, wenn man den Film aus dem Quellmittel herausnimmt und dieses an der Luft verdampfen läßt, dann füllen sich die Kuppen mit Luft. Diese Kuppenbildung hat schließlich das Loslösen der Filme von der Unterlage zur Folge. Die Art der Unterlage ist für diese Erscheinung nicht maßgeblich. Sie sind abhängig vom Quellmittel und von einer Beimischung von Weichmachern zum Bindemittel.

Filme von Linoxyn, die beim Quellen in Wasser mehr oder weniger plastisch werden, zeigen diese Erscheinung nicht. Das Quellverhalten von Linoxyn-Filmen ist reproduzierbar, wenn der Film unter ganz bestimmten klimatischen und Belichtungs-Verhältnissen getrocknet wurde. Im Quellverhalten zeigen sich die fein-

sten chemischen und physikalischen Unterschiede der Linoxyn-Filme, die von ihren Bildungsbedingungen herrühren. Im Wechselklima gelagerte Filme erweisen sich als quellfester als die in konstantem Klima gelagerten. Ultraviolettes Licht macht die Filme spröde. Auf Eisenunterlage in feuchtem Klima trocknen die Filme sehr schnell, werden aber auch sehr stark abgebaut. Dabei geht Eisen in den Film in Lösung. Rostschützende Grundstriche sind daher notwendig.

**R. S. DANTUMA**, Sassenheim (Holland): Die hemmende Wirkung verschiedener Anstrichsysteme auf das Eindringen von Feuchtigkeit in hölzerne Probekörper.

In Holland wurde nach dem Krieg mehr Blasenbildung und Abblättern an Häuseranstrichsystemen beobachtet als vorher. Diese Fehler sind dem hohen Wassergehalt des viel benutzten Föhrenholzes zuzuschreiben.

Hölzerne Prüfkörper (15×15×2 cm) wurden Atmosphären verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes ausgesetzt; durch Wägung wurde die Gewichtszunahme von Zeit zu Zeit bestimmt.

Unangestrichene Prüfkörper, in Wasser untergetaucht, waren nach 5½ Wochen zu 90 % mit Wasser gesättigt; es waren dann etwa 80 % des Eigengewichtes an Wasser aufgenommen worden.

Probekörper, angestrichen mit „klassischen“ oder „synthetischen“ Materialien, zeigten Unterschiede der aufgenommenen Wassermengen, welche nicht im Einklang waren mit Durchlässigkeitswerten, wie sie an Filmen bestimmt worden waren: Einmal angestrichene Prüfkörper nahmen in derselben Zeitspanne 60–70 %

der von unangestrichenen Probekörpern aufgesogenen Wassermengen auf, wenn diese während einiger Tage einer Atmosphäre von 94–98 % rel. Feuchtigkeit ausgesetzt waren. Der „Gewinn“ betrug bei zwei „synthetischen“ Anstrichschichten 40–45 %, bei drei Anstrichen 15–20 % im Vergleich zu blankem Holz; ein 4-Schichten „klassisches“ System ergab etwa 24 %.

Das Austrocknen feuchten Holzes verläuft bei unangestrichenem Holz verhältnismäßig viel schneller, als wenn es angestrichen ist.

Bei längerer Expositionsduauer im Freien (während eines Jahres) ergab sich merkwürdigerweise, daß mit ausgezeichneten, praktischen Systemen angestrichene Prüflinge einen höheren, „mittleren“ Wassergehalt zeigten als unangestrichene: z. B. bei einem 3-Schichten synthetischem Anstrichsystem betrug der Höchstgehalt 70 %, bei einmaliger Bleiweißgrundierung 54 %, bei einmaliger synthetischer Grundierung 38 %, bei unangestrichenem Holz 28 %.

Artgleiche Prüflinge, aufgehängt unter einem Abdach, ergaben viel niedrigere, viel weniger schwankende Gewichtszunahmen.

Aus den Ergebnissen folgt, daß bei längerer Expositionsduauer gleich der der Praxis die Durchlässigkeit eines Anstrichmaterials keinen direkten Maßstab bildet für die aufgenommene Wassermenge.

*R. J. R. SINGER*, Kopenhagen: *Untersuchungen über die Quellung von Ölfilmen in Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des betreffenden Öles.*

Es bestanden Klagen über mangelnde Haltbarkeit von Ölfarben auf der Grundlage von Leinölen aus skandinavischen, bes. dänischen Saaten. Als ein für die Wetterbeständigkeit wesentlicher Faktor wurde die Wasseraufnahme der getrockneten Filme untersucht. Die Untersuchungen beschränkten sich auf nicht-pigmentierte Filme. Als Ausgangspunkt dienten Untersuchungen von Rinse und Mitarbeitern. Kennzahlen und chemische Zusammensetzung der Öle wurden bestimmt, letztere nach AOCS Tentative Standard Cd 7-48 durch Alkali-Isomerisation und Messung der UV-Extinktion.

Leinöle aus dänischen Saaten weisen durchweg um 8–10 Einheiten höhere Jodzahlen (*Hanus*) und einen 5–6 % höheren Gehalt an Linolensäure auf als Öle aus La-Plata-Saaten. Dieser höhere Linolensäure-Gehalt dürfte für die beobachtete stärkere Vergilbungstendenz der dänischen Öle verantwortlich sein. Kalt- und warm gepreßte, extrahierte Rohöle sowie entschleimte und alkaliraffinierte Leinöle aus dänischen Saaten ergeben Filme, die etwa doppelt so schnell quellen als solche aus La-Plata-Saaten. Die Unterschiede zwischen beiden Gruppen werden jedoch im Laufe von 3–4 Monaten Lagerung geringer und schließlich unmerklich. Filme aus „Konjuenölen“ quellen langsamer und nehmen im ganzen weniger Wasser auf als solche aus „Isolenölen“. Dies gilt nicht, wenn in den Konjuenpolyensäuren polare, hydrophile Gruppen vorhanden sind, wie die Keto-Gruppe im Oiticicäol und die Hydroxyl-Gruppe bei gewissen Qualitäten von dehydratisiertem Ricinusöl. Die untersuchten isomeren Leinöle lagen hinsichtlich der Quellungseigenschaften ihrer Filme zwischen den Isolen- und den natürlichen Konjuenölen. Standölkochung setzt die Quellungstendenz sehr stark herab; schon ganz niedrigviscose Standöle quellen nur halb so schnell wie die Ausgangsprodukte, und mittelschwere bis schwere Standölfilme nehmen nur ganz wenig Wasser auf. Dies gilt sowohl für Isolen- als auch für Konjuenöle, soweit untersucht. Mischungen von monomeren und Standölen aus Isolen- und Konjuenölen zeigen interessante Abweichungen von der Additivität, deren weitere Verfolgung möglicherweise einen Beitrag zu dem alten Problem der besten Kochmethoden, z. B. für Holzöl-Leinöllacke ergeben kann. Isolenöle mit hohem Gehalt an Linolsäure, aber mit wenig Linolensäure ergeben Filme mit geringerer Quellung als solche mit vorwiegendem Gehalt an Linolensäure.

am 22. April 1954

Gemeinsame Vorträge

*B. CYRIAX*, Ludwigshafen: *Die Lackindustrie und die Entwicklung der Kunststoffe.*

*K. MIENES*, Bad Godesberg: *Kunststoff-Verarbeitungsverfahren und Oberflächengestaltung.*

Die Übersicht zeigte, daß Kunststoffe in manche Domänen der Lackindustrie eingebrochen sind, doch werden zugleich neue Aspekte erkennbar, die — Werkstoffe und Arbeitstechnik annehmend — bevorzugt in den Bereich der Lackindustrie entfallen.

*K. HAMANN*, Stuttgart: *Die Entwicklungstendenzen der Lackindustrie.*

Einleitend wurde die geschichtliche Entwicklung der Lackindustrie kurz geschildert. Da das Lackieren eine besondere Form der Oberflächenbeschichtung ist, hat sich die Lackindustrie künf-

tig mit einer Reihe von Verarbeitungsmethoden hochmolekularer Stoffe auseinanderzusetzen, die ebenfalls der Oberflächenbeschichtung dienen. Als Beispiele wurden u. a. das Flammspritzen, die Schmelzauchinnassen, die Plastsole, die wärmesensibilisierten Kunststoffdispersionen, das Cocoonverfahren und die Sinterverfahren behandelt.

#### Körperfarben und Anstrichstoffe

*H. W. TALEN*, Delft: *Über die mechanischen Eigenschaften von Anstrichfilmen.*

Die Schutzwirkung eines Anstrichfilmes wird in hohem Maße von den mechanischen Eigenschaften des Filmes bedingt, d. h. von den mechanischen Eigenschaften beim Entstehen derselben, aber nicht weniger von den Änderungen dieser Eigenschaften während der Lebensdauer des Filmes unter verschiedenen Bedingungen. Filme verschiedener typischer Anstricharten wurden unter normierten Bedingungen aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten Zugproben unterworfen, wobei Zugfestigkeit, Strammheit und Bruchdehnung bestimmt wurden. (Bleimennige- und Eisenoxyd-Leinölfarben, Standöl- und Alkydharzfarben mit weißen Pigmenten und Klarlacke auf Standöl- und Alkydharzbasis.) Die typischen Effekte der Zugaben von Pigmenten bzw. Harzen treten in Zugkurven deutlich zutage.

*G. FUCHSLOCHER*, Stuttgart: *Über die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Anstrichen.*

Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Lacken an Filmdicken von 10–100  $\mu$ , wie sie in der Praxis vorkommen, sind die üblichen stationären Verfahren nicht unmittelbar brauchbar, da die beiderseitige Temperaturmessung an den dünnen Filmen Schwierigkeiten bereitet. Es wird deshalb eine Meßanordnung vorgeschlagen, bei der einem mit dem zu untersuchenden Lackfilm bedeckten Blech (Dicke 2 mm, Material gleichgültig) in einem cm Abstand ein blankes Blech desselben Materials gegenübergestellt wird. Die Bleche werden von außen auf zwei unterschiedliche Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  beheizt (Wasser aus Thermostaten). Zwischen den Blechen wird eine etwa 100 cm<sup>3</sup> große Kammer durch einen mehrere cm starken Korkring wärmedicht nach außen abgegrenzt. In den Innenraum der Kammer ragt ein Thermometer und ein Blattrührer, der mit etwa 1000 Umdr./min läuft. Die Kammer ist entweder wassergefüllt oder leer. Die am Innenthermometer abgelesene Temperatur ist eine Funktion der Wärmeleitzahl  $\lambda$  und der Filmdicke des benutzten Lacks.

Meßergebnisse ( $\lambda$  in cal·cm<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>):

Alkydharz mittl. Ölgehalts .....	$\lambda = 2,8 \cdot 10^{-4}$
dto. mit TiO <sub>2</sub> -Anatas 1:1 pig. ....	$\lambda = 7,5 \cdot 10^{-4}$
dto. mit TiO <sub>2</sub> -Rutil 1:1 pig. ....	$\lambda = 6,0 \cdot 10^{-4}$
dto. mit Fe-Oxydrot 1:1 pig. ....	$\lambda = 4,5 \cdot 10^{-4}$
dto. mit Alubronze 1:1 pig. ....	$\lambda = 8,5 \cdot 10^{-4}$
dto. mit Fe-Oxydrot 1:3 pig. ....	$\lambda = 13,0 \cdot 10^{-4}$
Acetylcellulose .....	$\lambda = 4,4 \cdot 10^{-4}$
dto. mit Fe-Oxydrot 1:0,5 pig. ....	$\lambda = 5,4 \cdot 10^{-4}$
dto. mit Fe-Oxydrot 1:1 pig. ....	$\lambda = 10,2 \cdot 10^{-4}$
Chlorkautschuklack .....	$\lambda = 2,7 \cdot 10^{-4}$
Phenolharzlack .....	$\lambda = 3,3 \cdot 10^{-4}$
modifizierter Öllack (Phenolharz + Leinöl-Standöl) ..	$\lambda = 3,0 \cdot 10^{-4}$
Leinöl-Standöl .....	$\lambda = 2,5 \cdot 10^{-4}$

Es wird darauf hingewiesen, daß die Wärmeleitfähigkeit von Lacken eine Rolle spielt bei reinen Leitungsvorgängen, ferner beim Wärmeübergang von einem lackierten festen Körper an Flüssigkeiten und an bewegte Luft.

*J. J. ZONSVELD*, Amsterdam: *Mit Aminen durchhärtende Anstriche auf Basis Äthoxylinharze.*

Es wurde gezeigt, wie Epoxyharze modifiziert und gehärtet werden können und welche Typen von der Shell-Gruppe für lacktechnische Zwecke hergestellt werden. Hervorgehoben wurde das „Epikote“-1001-Harz als Bindemittel für kalthärtende Anstriche, das mit einem gesondert gelieferten Polyamin als Härtersetzungskatalysator eingesetzt wird. Das Epikote-1001-Harz besteht aus einem gesondert gelieferten Polyamin als Härtersetzungskatalysator und zwei Molekülen Äthylendiamin oder Diäthylentriamin. Vorteilhaft sind schnelle Verarbeitung, guter Verlauf, geringe Neigung zum Blauanlaufen nach dem Anstreichen bei feuchter und kalter Witterung. Durch Erhitzen des gelösten „Epikote“-1001-Harzes mit geeigneten Vernetzungsmitteln werden höhermolekulare und — durch ihre Epoxy-Gruppen — gleichzeitig reaktive Bindemittel erzielt. Diese sog. „Präkondensate“ sind in der normalen Weise weiter zu verarbeiten durch Mischen mit Härttern — entweder niedrigmolekularem Polyamin oder Addukt — und Härtung der Lackschichten bei Raumtemperatur. Falls erwünscht, kann die Härtzeit durch Temperaturerhöhung verkürzt werden. Die Präkondensation soll die Wasserfestigkeit zusätzlich verbessern.

### H. MECKBACH, Leverkusen: Über die Löslichkeit von Celluloseacetobutyrat.

Celluloseacetobutyrat zeigt Besonderheiten im Lösungsverhalten. Solche Besonderheiten treten erst bei einem bestimmten Mindestgehalt von Buttersäure im Celluloseacetobutyrat auf und zwar von ca. 25 % Buttersäure an aufwärts. Bemerkenswert ist, daß niedere Alkohole, die bei Zimmertemperatur Celluloseacetobutyrat nicht lösen, bei erhöhten Temperaturen zu echten Lösungsmitteln werden, wobei sich „gesättigte“ Lösungen von Hochmolekularen für zugehörige Temperaturen herstellen lassen. Merkwürdig ist weiter, daß auch Methanol diese Lösungswirkung gegenüber Acetobutyrat entfaltet und daß mit steigendem Butyrylgehalt auch die Lösungswirkung des Methanols ansteigt. Allein durch die mit der Temperatur abnehmende Assoziation und damit steigende Lösungswirkung des Methanols gegenüber Hochmolekularen ist dieses Verhalten nicht zu erklären. Auch im Verhalten gegenüber nicht polaren Verschnittmitteln zeigen die betrachteten Celluloseacetobutyrate Abweichungen vom normalen Verhalten insofern, als solche Verschnittmittel kein Ansteigen der Viscosität etwa 10 proz. Lösungen bewirken, sondern eine starke Abnahme der Viscosität. Beim Verschnitt mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen sinkt die Viscosität wesentlich stärker ab als beim Verschnitt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dieses Verhalten wird normalerweise bei polar gebauten hochmolekularen Körpern sonst nicht beobachtet.

### Kunststoffe und Kautschuk

#### ERWIN MÜLLER, Leverkusen: Über die neuere Entwicklung auf dem Vulkollan-Gebiet.

Es wird zunächst ein Überblick über die wesentlichen Methoden gegeben, mit Hilfe deren man, von linearen Polyester ausgehend, durch Umsetzung mit einem Überschuß an Diisocyanaten und Zugabe von Vernetzungsmitteln hochwertige, kautschukelastische Produkte erhalten kann<sup>1)</sup>. Durch Verwendung anderer Diisocyanate und anderer Vernetzungsmittel werden neuartige Typen aufgebaut. Es werden neue Wege angedeutet, die es gestatten, Vulkollan ebenso wie Kautschuk über lagerfähige, konfektionierbare Zwischenstufen zu verarbeiten. (Näheres demnächst in dieser Ztschr.).

#### S. SKRAUP, Würzburg: Zum Chemismus der Vulkanisationsbeschleunigung.

Eine Anzahl der in der Kautschuktechnik gebräuchlichen Vulkanisationsbeschleuniger beschleunigt die Schwefel-Aufnahme bei einheitlichen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Auf die durchschnittliche Zusammensetzung der Polysulfide in den geschwefelten Ölen haben die Beschleuniger keinen Einfluß. Der Polysulfidabbau, verbunden mit dem Einbau ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wird durch die Beschleuniger nicht katalysiert. Die Wirksamkeit einer zusammengehörigen Beschleunigergruppe von Mercaptan, Disulfid und Zinkmercaptid ist zwar vom einzelnen Schwefelungssubstrat abhängig, nimmt aber für jedes in der genannten Reihenfolge zu. Das beschleunigende Agens ist das Disulfid. Unter Mercaptan-Bildung dehydriert es das zu schwefelnde Material, wodurch Radikale entstehen. Diese reagieren mit dem elementaren Schwefel schneller als der ungesättigte Kohlenwasserstoff. Schwefel, der durch Abspaltung aus leicht zerstörlchem Disulfid entsteht, zeigt keine besondere Reaktionsfähigkeit. Mercaptane und Zinkmercaptide werden durch Schwefel in Disulfide umgewandelt und verursachen dadurch ebenfalls eine Vulkanisationsbeschleunigung. Die Anlagerung von Mercaptan an Olefin unter Bildung eines gemischten Thioäthers ist ohne Bedeutung für die Beschleunigung als solche.

E. JENCKEL, Aachen: Weichmacherwirkung<sup>2)</sup>.

[VB 574]

### GDCh-Ortsverband Mainz

am 18. Mai 1954

#### WERNER KUHN, Basel: Verwandlung von chemischer in mechanische Energie<sup>3)</sup>.

Die technischen Methoden zur Verwandlung von chemischer in mechanische Energie beruhen a) auf der Anwendung der Zustandsgleichung für Gase und b) auf den Nernstischen Beziehungen für das Elektrochemische Potential galvanischer Ketten. Eine weitere grundsätzlich mögliche, in der Natur und Technik kaum verwendete Methode würde in der Benützung der Phänomene der Grenzflächenspannung bestehen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 257 [1947], 62, 57 [1950], 64, 523 [1952].

<sup>2)</sup> Vgl. a. E. Jenckel u. R. Heusch, Kolloid-Ztschr. 130, 89 [1953]

sowie diese Ztschr. 65, 329 [1953].

<sup>3)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 63, 283 [1951].

Zu diesen Methoden tritt nach Erkenntnissen, welche im Laufe der letzten Jahrzehnte gewonnen wurden, als neue Methode die Veränderung der Gestalt der Moleküle linearer hochmolekularer Verbindungen. Falls lineare Moleküle elektrolytisch dissoziierbare Gruppen tragen, kann durch Änderung des Ionisationszustandes eine starke Änderung des Endenabstandes bewirkt werden.

Ins Makroskopische lassen sich solche Dilatationen und Kontraktionen dadurch übertragen, daß die die elektrolytisch dissoziierbaren Gruppen tragenden Polyelektrolyt-Moleküle mit ihresgleichen oder mit andern hochpolymeren Substanzen zu einem räumlichen Netzwerk vereinigt werden. Netzwerke, deren Netzbogen teilweise aus Polyvinylalkohol, teilweise aus Polyacrylsäure bestehen, haben sich nach Versuchen, welche zusammen mit B. Hargitay ausgeführt wurden, besonders bewährt. Das Gewicht, welches ein mit Hilfe von Alkali gestreckter Faden bei Zugabe von Säure von der Unterlage emporheben kann, ist etwa gleich dem 15000- bis 70000fachen des Gewichtes an kontraktiver Substanz, welche je cm Länge des verwendeten Fadens vorhanden ist; eine ganz ähnliche Zahl ist für die maximal vom menschlichen und tierischen Muskel betätigte Kraft beobachtet worden.

Für die Herbeiführung der Kontraktion oder Dilatation genügt eine Änderung des Ladungszustandes, wie sie durch etwa 3 g KOH pro kg des gequollenen, 20 % Trockensubstanz enthaltenden Fadens bewirkt wird. Es erscheint bemerkenswert, daß im natürlichen Muskel, welcher ebenfalls etwa 20 % Trockensubstanz enthält, etwa 6 g Kalium-Ionen pro kg des wasserhaltigen Systems enthalten sind.

Eine neue Analogie zwischen dem natürlichen Muskel und dem aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden Faden ist in Versuchen, zusammen mit H. Majer, im kryoskopischen Verhalten festgestellt worden.

In Analogie dazu, daß beim natürlichen Muskel eine Gefrierpunktsdepression von etwa 2 °C (durch J. Pichotka) beobachtet wurde, konnte an den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen eine Gefrierpunktsdepression von ebenfalls 1 bis 2 °C festgestellt werden. Genauer gesagt wurde diese Gefrierpunktsdepression an Gelen beobachtet, welche durch Eintauchen in das reine Lösungsmittel völlig mit dem reinen Wasser ins Gleichgewicht gesetzt worden waren und welche demgemäß genau denselben Wasserdampfdruck wie reines Wasser besaßen. Die Tatsache, daß diese Gele gegenüber reinem Wasser eine Gefrierpunktsdepression von z. B. 2 °C aufweisen, ist durch das Vorhandensein eines räumlichen Netzwerks im Gel bedingt, indem das Netzwerk die Ausbildung makroskopischer Kristalle verhindert. Die anomale Gefrierpunktsdepression der aus feinen Netzwerken gebildeten künstlichen Gele einerseits, des Muskels anderseits ist durch eine quantitativ vergleichbare Mikrostruktur, d. h. das Vorliegen von räumlichen Netzstrukturen mit vergleichbarer Maschenweite im Muskel einerseits, in den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen anderseits zu deuten.

K. [VB 561]

### Physikalische Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden-Pfalz

Stuttgart, 30. April bis 2. Mai 1954

Die beiden Physikalischen Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden-Pfalz veranstalteten dieses Mal vom 30. April bis 2. Mai 1954 eine gemeinsame Tagung in Stuttgart. Soweit bei den Vorträgen Probleme berührt wurden, die von chemischem oder physikalisch-chemischem Interesse sind, wird auszugsweise im folgenden hierüber berichtet.

W. KLUGE und ARNO SCHULZ, Stuttgart: Über eine reversible Ermüdungserscheinung der Sekundäremission an Glimmkathoden mit halbleitenden Schichtenkomponenten (vorgetr. von A. Schulz).

An gasgefüllten Photozellen mit CsO-AgCs-Kathoden wurden reversible Ermüdungen bei Glimmentladungen beobachtet. Der Glimmstrom sinkt mit wachsender Zeit. Wird in einer Meßreihe nach dem Brennen einer Glimmentladung der Glimmstrom durch kurzeinschalten gemessen, so kann das langsame Erreichen der höheren Anfangstromstärke beobachtet werden. Diese Erscheinungen wurden mit dem Aufprall positiver Ionen auf die Kathode gedeutet. Es bleiben eine Zeit lang einige Zentren auf der Kathode geladen. Der Halbleitercharakter der untersuchten Kathoden verhindert eine sofortige Entladung dieser Zentren.