

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 Butyryl-Gehalt 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 Viskosität etwa 10proz. Lösungen bewirken, sondern eine starke Abnahme der Viskosität. Beim Verschnitt mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen sinkt die Viskosität 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 Polyestern ausgehend, durch Umsetzung mit einem Überschuß an Diisocyanaten und Zugabe von Vernetzungsmitteln hochwertige, kautschukelastische Produkte erhalten kann¹). 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 Polysulfid-Abbau, 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 zersetzlichem 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: *Weichmacherwirkung²).*

[VB 574]

GDCh-Ortsverband Mainz

am 18. Mai 1954

WERNER KUHN, Basel: *Verwandlung von chemischer in mechanische Energie³).*

Die technischen Methoden zur Verwandlung von chemischer in mechanische Energie beruhen a) auf der Anwendung der Zustandsgleichung für Gase und b) auf den Nernstschen 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.

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

²) Vgl. a. E. Jenckel u. R. Heusch, Kolloid-Ztschr. 130, 89 [1953] sowie diese Ztschr. 65, 329 [1953].

³) 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 Molekeln linearer hochmolekularer Verbindungen. Falls lineare Molekeln elektrolitisch 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 elektrolitisch dissoziierbaren Gruppen tragenden Polyelektrolyt-Molekeln 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 kontraktile 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 andererseits ist durch eine quantitativ vergleichbare Mikrostruktur, d. h. das Vorliegen von räumlichen Netzstrukturen mit vergleichbarer Maschenweite im Muskel einerseits, in den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen andererseits 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 kurzzeitiges Wiedereinschalten gemessen, so kann das langsame Erreichen der höheren Anfangsstromstärke 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.