

# Fasern aus synthetischen Hochpolymeren

Im Rahmen der Jahrestagung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin fand diese Fachkonferenz – veranstaltet vom Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof (Leitung Prof. Dr. Erich Correns) – vom 31. März bis 2. April 1955 in Berlin statt.

Aus dem Vortragsprogramm:

O. WICHTERLE, Prag: *Lactam-Schnellpolymerisation.*

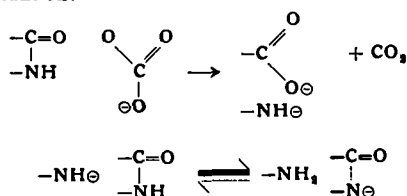
Die unter Einfluß von alkalischen Katalysatoren verlaufende Polymerisation von Caprolactam wurde im Hinblick auf die Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit und den zu erreichenden Durchschnittspolymerisationsgrad des gebildeten Polyamids studiert. Als Katalysator wurde ausschließlich feinverteiltes Alkali-carbonat verwendet, da dies keine störenden Nebenreaktionen einleitet.

Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

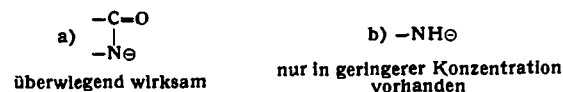
- Isothermer Verlauf durch Arbeiten beim Siedepunkt des Lactams ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) unter konstantem Druck bis zu 25 % Lactam-Umsatz.
- Ausschaltung des Inhibitors  $\text{H}_2\text{O}$  durch Trocknung aller beteiligten Substanzen.
- Konstante Katalysatormenge während des Versuchs durch Übersättigung mit feinststäubter Soda.

Unter den so ermittelten Werten fallen besonders die linearen Beziehungen zwischen der Polymerisationszeit und der Zahl von gebildeten polymeren Molekeln sowie dem Logarithmus des Lactam-Umsatzes und dem Quadrat der Polymerisationszeit auf. Sie führen zu folgenden Vorstellungen:

1.) Startreaktion:

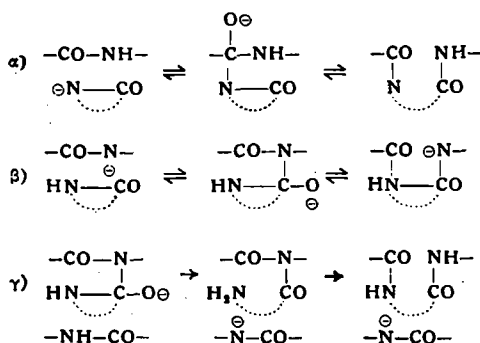


Verantwortlich für Beginn und Wachstum der Kette sind also:



Die Zahl dieser aktiven Gruppen wächst bei konstanter Katalysatorkonzentration proportional der Zeit.

2.) Kettenwachstumsreaktionen:



$\gamma$ ) stellt die Verzweigungsmöglichkeit dar, die aber durch Entzweigung verhindert wird. Somit liegt der Wachstumsreaktion ein Einlagerungsvorgang (sog. Intususeption) zugrunde, der im Gleichgewicht mit der entspr. Lactam-Ausscheidung steht. Nebenher können zahlreiche Umamidierungsreaktionen verlaufen, die jedoch weder die Umsatzgeschwindigkeit noch  $\bar{P}_n$  beeinflussen, sondern lediglich die Verteilung.

Die Umsatzgeschwindigkeit beträgt dann:

$$-\frac{dU}{dt} = k_1 \cdot M \cdot P - k_2 (M_0 - M) P$$

$M$  = Konz. d. Lactams  
 $P$  = Konz. d. aktiven anion. Gruppen  
 $M_0 - M$  = verbr. Lactam

bezogen auf den Endzustand der Reaktion ( $t_\infty, M = M_\infty$ ):

$$k_1 MP = k_2' (M_0 - M_\infty) P; \quad M_\infty = \frac{k_2' M_0}{k_1 + k_2'}$$

$$\ln \frac{M_0 - M_\infty}{M - M_\infty} = \frac{k_1 (k_1 + k_2')}{2} t$$

Die in dieser Gleichung enthaltenen Konstanten für Start, Wachstum und Abbau wurden für  $208,7^\circ\text{C}$  experimentell ermittelt.

Die  $\bar{P}_n$ /Umsatzkurve einer Schnellpolymerisation zeigt den charakteristisch steilen Anstieg des  $\bar{P}_n$  im Anfangsstadium der Reaktion. Schon bei 1 % Umsatz wird ein  $\bar{P}_n$  von 200 erreicht, der nach 1 h bei 70 % Umsatz bereits 3000 beträgt. Diese Größenordnung erhält man allerdings bei  $270^\circ\text{C}$  nicht mehr, woraus eine verschiedene Temperaturabhängigkeit der Einzelreaktionen resultiert. Bei der Alkalicarbonat-katalysierten Polymerisation handelt es sich also um eine Reaktion, bei der sowohl Wachstum als auch Abbau irgendwo in der Kettenmitte eintreten.

K. EDELMANN, Teltow-Seehof: *Das Erkennen der Uneinheitlichkeit von synthetischen Hochpolymeren aus rheologischen Messungen.*

Untersucht man mit dem Strukturviscosimeter nach Umstüller das Fließverhalten der Lösungen von Hochpolymeren über einen Bereich von 4 Zehnerpotenzen, so erhält man eine Fließkurve als Integral über die Molekulargewichte, die für das Zustandekommen des Fließverhaltens verantwortlich sind. Legt man diese Fließkurven in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz gerade, so findet man das kritische Geschwindigkeitsgefälle im Schnittpunkt der Geraden mit der Abszissenparallelen bei Summenhäufigkeitsprozenten sehr genau als eine dem Molekulargewicht streng proportionale Größe. Hierdurch wird es möglich, das Fließverhalten zu einer absoluten viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung auszubilden nach der Gleichung

$$M = \frac{K \cdot \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}}$$

Hierbei ist K eine Konstante mit der Bedeutung

$$K = \frac{3 RT}{\mu} \frac{d \ln \eta / d \ln T}{\mu}$$

$\dot{\gamma}$  ist der Extremwert der Viscositätskonzentrationskurve und  $\hat{G}$  das kritische Geschwindigkeitsgefälle.

Gleichzeitig bildet die Neigung dieser Geraden als gerade gelegte Integralkurve ein direktes Maß für die Uneinheitlichkeit, indem man die Halbwertsbreite in Dezibel ausdrückt. Auf diese Weise werden absolute Werte für die Uneinheitlichkeit erhalten.

An verschiedenen Polyacrylnitril-Polymerisaten ergab sich, daß je nach dem bei der Polymerisation verwendeten Redoxsystem die Polymerisate verschiedenen polymer-homologen Reihen zugeordnet werden müssen. Ein Vergleich der absoluten Werte für die Uneinheitlichkeit mit den relativen Werten, die man nach der Formel von G. V. Schulz

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

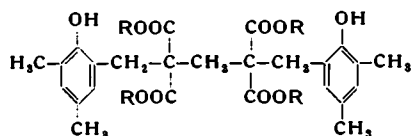
erhält, ließ erhebliche Unterschiede erkennen. Da zu einer absoluten viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung der Extremwert der Viscositätskonzentrationskurve bestimmt werden muß, wurden abschließend die Viscositätseffekte im Gebiet der extremen Verdünnungen diskutiert.

O. NEUNHOEFFER, Berlin: *Fixierte Solvate.*

Die Messung der Absorptionsspektren eines Farbstoffes, der starke Solvatochromie zeigt, in einem Gemisch von Methanol und Hexan ergab, daß die Solvathülle gleichzeitig aus Methanol- und Hexan-Molekeln aufgebaut ist. Sie trägt dadurch dem polaren Charakter der Farbstoffmolekel Rechnung. Das gleiche konnte bei der Fixierung von Farbstoffkomponenten der Farbphotographie in Gelatineschichten festgestellt werden.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden Weichmacher synthetisiert, deren Fixierung gegenüber den üblichen Weichmachern als optimal betrachtet werden kann. Sie enthielten entsprechend dem Molekelcharakter der zu bearbeitenden Substanzen bzw. deren Verwendungszweck und den damit gegebenen Fixierungsanforderungen Ester-Gruppen, Keto-Gruppen, sowie aliphatische und aromatische Segmente und zeigten dabei besonders gute Wirkung

bei Nitro-, Acetylcellulose und Polyvinylchlorid. Für letzteres konnte so sogar Kautschukelastizität erzielt werden. Auch Gerbstoffe wurden nach diesem Prinzip dargestellt, z. B.:



A. HUNYAR, Teltow-Seehof: *Der Einfluß der polymer-homologen Verteilungsbreite auf die Herstellung und Eigenschaften von Polyacrylnitril-Fasern.*

Allgemein ist über den Einfluß der polymer-homologen Verteilung von verspinnbaren hochmolekularen Substanzen auf die Eigenschaften der daraus gewonnenen Fasern wenig bekannt.

Im Falle des Polyacrylnitrils standen zwei Wege zur Bestimmung der genannten Abhängigkeit offen:

- a) Fraktionierung eines Polymerisates mit nachfolgendem Verspinnen der Fraktionen und anschließender textiler Prüfung (künstliches Einengen der natürlichen Verteilung).
- b) Mischung zweier Polymerisate mit verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad zur Erzielung einer verbreiterten Verteilung gegenüber der üblichen.

Der erste Weg erschien unbequem und methodisch schwierig, weswegen dem zweiten stattgegeben wurde. Man stellte vier verschiedene Polymerisate her und charakterisierte zunächst jedes für sich allein. Das erste war infolge geringer Viskosität überhaupt nicht verspinbar. Das zweite erschien faserbildend aber nicht gebrauchsfähig. Das dritte zeigte maximale Eigenschaften, während das vierte, höchst viscose Präparat, infolge schlechter Verarbeitungsmöglichkeit zwar brauchbar, aber gegenüber dem dritten wieder weniger fest erschien. Für die Untersuchungen wurde die Festigkeit als Meßgröße vergleichend zur Verteilungsbreite verwendet.

Mischung der genannten Polymerisate im bestimmten Verhältnis ergab Polymerisate breiterer Verteilung, die anschließend versponnen wurden. Es zeigte sich, daß die Festigkeit mit zunehmender breiterer Verteilung absank, während Dehnung und Schrumpfung wuchsen. Andererseits muß betont werden, daß selbst bei breiterer Verteilung immer noch annehmbare Spinnmöglichkeiten erreicht werden konnten, wodurch es möglich erscheint, auch ein infolge zufälliger äußerer Einflüsse „verunglücktes“ Polymerisat mit abnormer Verteilung unter gewisser Variierung der Spinnbedingungen in eine gut brauchbare Faser zu verwandeln.

A. MATTHES, Wolfen: *Reaktionskinetische Betrachtungen am Perlon.*

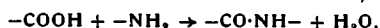
Eine Polykondensation läßt sich wie folgt unterteilen:

1. Kettengründung durch Zusammentritt zweier Monomerer,
2. Kettenwachstum durch Vereinigung eines Monomeren mit dem Kettenende,
3. Kettenwachstum zweiter Art durch Vereinigung zweier Ketten untereinander.

Für völlig unkomplizierte Polykondensation ergibt sich unter Ausschaltung der Rückwärtsreaktionen eine Beziehung zwischen Kettenzahl  $\alpha'$  und Umsatz  $(1-\lambda)$ , die sich umformen läßt in einen Ausdruck für den Polymerisationsgrad der vom Monomeren befreiten Substanz bei steigendem Umsatz

$$P = 1 + \frac{\frac{1}{\lambda} - 1}{\sqrt{4 + 3 \ln \frac{1}{\lambda} - 2}}, \quad (1)$$

in dem  $\lambda$  die Monomerenkonzentration im betrachteten Zeitpunkt bedeutet. Hierbei ist ein einheitlicher Chemismus, z. B.



und auch eine gemeinsame Reaktionskonstante der drei Teilreaktionen vorausgesetzt. Entsprechend der Formel vollzieht sich der eigentliche Polymerisationsgradanstieg erst jenseits 90 % Umsatz. Dies ist begründet in der ungehemmten Kettengründung zu Beginn der Reaktion, derzufolge für das Kettenwachstum keine Monomeren mehr zur Verfügung stehen und dasselbe schließlich nur durch Kondensation der Ketten untereinander bestritten wird. Bei der Polykondensation des Perlons aus  $\epsilon$ -Caprolactam hingegen muß das kondensierende Monomere erst erzeugt werden und verwandelt sich dauernd in das Ausgangsprodukt zurück. Seine Konzentration bleibt also immer verschwindend gering. Die Kettengründung ist also relativ unbedeutend, so daß das Kettenwachstum vorwiegend aus Monomerem gespeist wird. Den Ausgangspunkt bildet ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Lactam und der (instabilen) Aminocapronsäure, welches durch einen

von der Kettenzahl gesteuerten Umlenkmechanismus auf das Kettenwachstum geleitet wird, was gleichzeitig eine Erklärung für die Anlaufperiode der Reaktion und die Proportionalität der Umsatzgeschwindigkeit mit der Katalysatormenge im Hauptstadium bietet. Auch mathematisch und experimentell zeigt sich, daß die Reaktionskonstante für die Kondensation der Ketten untereinander um viele Größenordnungen kleiner ist als die Konstante für die Kondensation zwischen Ketten und Aminocapronsäure. Dieser Befund kann als Ergebnis der nebenher laufenden Rückwärtsspaltung aufgefaßt werden, die der Kondensation der Ketten untereinander größtenteils die Waage hält. Damit kommt man, entgegen der „kondensierenden Polymerisation“, zu der Folgerung, daß der gesamte Umsatz über (instabile) Aminocapronsäure läuft.

V. V. KORSAK, Moskau: *Über den Reaktionsmechanismus der Polykondensation.*

Die wesentlichsten Ergebnisse<sup>1)</sup> können wie folgt zusammengefaßt werden. Alle Polykondensate sind im Gegensatz zu Polymerisaten reversiblen Gleichgewichten unterworfen. Ihre Bildungsweise läßt sich in drei Stufen gliedern: 1.) Kettengründung, 2.) Wachstum dieser Kette, 3.) Beendigung des Wachstums.

Ausgehend von den normalen Wechselwirkungen der Molekeln der Ausgangsstoffe, die zur Kettengründung führen, stellt das beginnende Kettenwachstum eine Stufenreaktion dar, bei der jeder Reaktionsakt zu einer stabilen, selbständigen Verbindung führt. Sodann kondensieren hauptsächlich primär gebildete Dimere, Trimere usw. zu großen Molekeln (Bestätigung am Beispiel Sebacinsäure/Hexamethylenglykol). Das Wachstum endet z. B., wenn keine Monomeren mehr vorhanden sind. Demnach ist den Monomeren katalytische Wirkung zuzusprechen.

Da das Wachstum der Ketten für verschiedene Molekeln mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft, mußte dies zu einer stark dispersen Verteilung (Flory) führen. Dieser Schluß ist jedoch nur zu ziehen unter Vernachlässigung aller Abbaureaktionen, die aber von ausschlaggebender Bedeutung sind. Sie treten hauptsächlich durch Wechselwirkungen der Ketten miteinander, natürlich auch bei Einwirkung aller sonstigen im Polykondensat vorhandenen kleinen Molekeln ein. Allgemein ist der Grad des Abbaues proportional der Menge des abbauenden Agens. Längere Molekeln werden bevorzugt abgebaut, da infolge der größeren Gliedzahl statistisch dazu mehr Möglichkeiten bestehen. Dies gilt für alle Arten des Abbaues, zu denen man hauptsächlich zählt: Acidolyse, Aminolyse, Alkohololyse, Esterolyse, darüber hinaus Austauschreaktionen zwischen den Ketten, wie sie experimentell exakt durch Erwärmen eines Polyamid-Gemisches bewiesen werden konnten. Dieser Abbaumechanismus gestaltet schließlich das im Gleichgewicht befindliche Kondensat verhältnismäßig monodispers, was im Gegensatz zu der Floryschen Ansicht steht, nach der die Polydispersität mit wachsenden  $\bar{M}_n$  immer weiter erhöht wird. Die enge Verteilungsform konnte experimentell mit Hilfe der Ultrazentrifuge an Mischpolymerisaten bewiesen werden.

Das Ende des Kettenwachstums kann folgende Ursachen haben:

- a) Verringerung der Konzentration der reaktionsfähigen Gruppen bei gleichzeitiger Erhöhung der Viskosität des Mediums, wodurch die Geschwindigkeit der Wechselwirkungsreaktionen stark vermindert wird.
- b) Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Endgruppen infolge chemischer Veränderung bzw. Blockierung oder Fehlen von Reaktionspartnern bei nicht-äquivalentem Zusatz (wodurch auch die Bildung höchstmolekularer Verbindungen unmöglich wird — Äquivalenzkoeffizient zu sehr von 1 verschieden).
- c) Fehlen der katalytischen Wirkung von Monomeren infolge vollständigen Verbrauchs.
- d) Allgemein: Erreichen des Gleichgewichtszustandes und damit der Normalverteilung zufolge gleichzeitigen Einflusses der Auf- und Abbaureaktionen.

W. GRIEHL, Teltow-Seehof: *Ein Beitrag zur Molekulargewichtsverteilung bei Polykondensationen* (unter Mitarbeit von A. Gordijenko, S. Neue und H. Sieber).

Die Uneinheitlichkeit — von G. V. Schulz definiert zu  $U = \bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$  — kann ermittelt werden, wenn man hinsichtlich des durchschnittlichen Molekulargewichtes technischer Polykondensate jeweils Zahlen- und Gewichtsmittel miteinander vergleicht. Es wurden die genannten Mittelwerte durch Aufstellung von  $\bar{M}_w$ - bzw.  $\bar{M}_n$ -Viscositätsbeziehungen zunächst für Poly-äthylenterephthalat ermittelt, und zwar indem man an fraktionierten<sup>2)</sup> bzw. nichtfraktionierten Proben sowohl Viscositätsmessungen als auch Endgruppenbestimmungen vornahm. Letztere bestanden

<sup>1)</sup> Vgl. a. V. V. Koršak: Grundgesetze der Polykondensation; Berlin 1953.

<sup>2)</sup> A. Gordijenko, Faserforsch. u. Textiltechn. 4, 499/507 [1953]

in der Einwirkung von Phenylisocyanat bzw. Bromacetyl bromid<sup>3)</sup> auf die endständigen Hydroxyl-Gruppen der Makromolekeln. Die gefundenen Beziehungen — gültig in einem Bereich von  $M = 5000$  bis  $25000$  — lauten:

$$\bar{M}_n = 33900 [\eta]^{1,16}; \quad \bar{M}_w = 44700 [\eta]^{1,15}.$$

Hieraus ergab sich  $U$  zu  $0,45$ , wobei berücksichtigt werden muß, daß dieser Wert von der Güte der Fraktion abhängig ist und deshalb etwas zu klein ausgefallen sein mag. Die Voraussetzung, daß in den zu bestimmenden Proben stets die gleiche Uneinheitlichkeit und Verteilung vorliegt, war bei den zur Eichung verwendeten Präparaten erfüllt.

Entsprechend bestimmte man an Proben von Perlon L nach Viscosimetrierung die Amino- und Carboxyl-Endgruppen durch Titration in heißer benzylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Indikatoren und erhielt:

$$\bar{M}_n = 10400 [\eta]^{1,61}, \quad \bar{M}_w = 16600 [\eta]^{1,61},$$

wiederum gültig im Bereich  $M = 5000$  bis  $25000$ . Die gefundene  $\bar{M}_n$ -Beziehung bestätigt die von Hoshino und Watanabe 1949 veröffentlichte Formel.  $U$  ergibt sich zu  $0,6$ , wobei die immer noch mangelnde Qualität der Fraktionen zu berücksichtigen ist.

Auch die von Morey und Tamblin eingeführte sog. Trübungs-titration wurde zur Ermittlung der Verteilung für Perlon herangezogen<sup>4)</sup>. Mit ihr wurden zunächst Polycapromide gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades, hergestellt unter extrem verschiedenen Bedingungen, untersucht. Sie zeigten praktisch übereinstimmende Verteilungskurven, wodurch die gemachten Voraussetzungen über gleiche Uneinheitlichkeit bei Anwendung von Molekulargewicht-Viscositätsbeziehungen bestätigt wurden. Es zeichnete sich ein analoger Verlauf der Kurven mit der von Flory berechneten Verteilung ab. Die Floryschen Ansätze konnten noch weitgehender bestätigt werden durch eine Schar von Verteilungskurven, welche aus einer laufenden Polykondensation in etwa halbstündigen Abständen entnommene Proben aufwiesen. Abweichungen von dieser allgemein als „most probable distribution“ bezeichneten Verteilung ergaben sich allerdings bei der Untersuchung von Schnelldpolymerisaten sowie vereinzelt Proben hergestellt nach dem sog. VK-Verfahren. Im ersten Fall konnte man nach wenigen Minuten zunächst eine sehr breite Verteilung feststellen, die im Augenblick des nach etwa 5 min erreichten  $\bar{P}_n$ -Maximums ein erhebliches Maximum im Bereich hoher Polymerisationsgrade zeigt. In etwa 6h nähert sich dann das alkalische Polymerisat unter gleichzeitigem Absinken des  $\bar{P}_n$  dem Gleichgewichtszustand. Bei manchen VK-Kondensaten andererseits bestehen infolge der vertikalen Durchmischung im Rohr größere Inhomogenitäten, die sich in einer breiteren Verteilungskurve widerspiegeln. Bei längeren Verweilzeiten wird allerdings auch hier eine der Normalverteilung ähnliche Kurve gefunden.

M. H R U B Y, Brunn: Wärmelechnische Grundlagen des Streckprozesses.

Die Mechanik des Streckens ist von der theoretischen Seite her schwierig zu erfassen. Die Wärme- bzw. die Temperaturbedingungen aber sollten sich zumindest in Annäherung mathematisch erfassen lassen. Folgende Voraussetzungen wurden für die Deformationsbedingungen gemacht: Unter bestimmten Kraft-, Temperatur- und Zeitbedingungen soll eine nichtumkehrbare, dauernde Verformung entstehen. Die parallellaufende Änderung der spezifischen Wärme, sowie die durch Strukturänderung entstehende

<sup>3)</sup> W. Griehl u. S. Neue, ebenda 5, 424/29 [1954].

<sup>4)</sup> A. Gordijenko, W. Griehl u. H. Sieber, ebenda 6, 105/13 [1955].

Wärmetönung sollen vernachlässigt werden. Die Betrachtungen werden auf kreisrunde Einzelfäden beschränkt.

Der Streckprozeß wird durch zwei Gesetzmäßigkeiten bestimmt: Das Verformungsergebnis läßt sich ausdrücken durch:

$$D_1 = D_2/n \quad \begin{array}{l} D_1 = \text{Titer vor dem Strecken} \\ D_2 = \text{Titer nach dem Strecken} \\ n = \text{Verstreckungsgrad} = \text{Verh. Länge des spannungslosen Fadens vor und nach dem Strecken.} \end{array}$$

Eine genaue Formulierung des eigentlichen Verlaufs ist z. Zt. noch nicht möglich. Das Problem wird durch Angabe einer sukzessiven Reihe wahrscheinlicher Zugspannungswerte umgangen. Dadurch wurden allgemeine Überlegungen möglich und die Bestimmung der Fadentemperatur durch die verlässlichere Spannungsmessung ausgedrückt.

Das Temperaturfeld im Innern des Fadens resultiert aus der Wärme durch Verformungsarbeit und derjenigen, die aus der Umgebung zu- bzw. abgeführt wird. Zur ersteren: Bei irreversibler Deformation ohne Wärmeverluste ist

$$\sigma DL/427 = G \Delta \theta \quad \text{bzw. für } G = D/9000 \text{ und } L = n-1$$

$$\Delta \theta = 21,077 \sigma (n-1)/c \quad \begin{array}{l} \sigma [g/d] \text{ Zugspannung beim Strecken} \\ D [d] \text{ Fadentiter} \\ L [m/m] \text{ Verlängerung des Fadens} \\ G [g/m] \text{ Fadengewicht} \\ c [cal/g, ^\circ C] \text{ spezifische Wärme} \\ \Delta \theta [^\circ C] \text{ Temperaturerhöhung} \end{array}$$

Unter technischen Bedingungen können erhebliche Werte erreicht werden:  $n = 10$ ;  $\sigma = 0,5$ ;  $c = 0,3 \rightarrow \Delta \theta = 316^\circ C$ . Die Deformation führt zu einer primären Temperaturerhöhung, diese wieder vergrößert die Bildsamkeit und erweitert die Formveränderung, wobei die Temperatur bis zu einem Gleichgewicht steigt. Der Vorgang ist mit dem Kaltstrecken der Polyamide identisch, bei denen die erste Erwärmung durch Reibung des Fadens am Führungselement erzeugt wird. Da bei kontinuierlichem Strecken die Fasertemperatur nicht sofort wieder absinken kann, bildet sich eine kurze Verformungszone (Teleskop-Effekt).

Reicht die entstehende Eigentemperatur nicht zur weiteren Deformation aus (Umwandlungspunkt zweiter Ordnung liegt wesentlich höher), so muß von außen erwärmt werden. Aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturfeldes im Faden und der Wärmeübergangszahl ergibt sich dann eine viel kleinere Zugspannung, wodurch auch weniger Eigenwärme entwickelt wird. Die Deformation verläuft allmählicher und auf eine längere Strecke ausgedehnt.

Die Überlegungen können auf Faserbündel übertragen werden, insbes. wenn diese Bündel beim Strecken als wenige Millimeter dickes Band ausgebreitet werden. [VB 687]

## Berichtigung

Das Referat meines Vortrages in dieser Ztschr. 67, 34 [1955] sollte lauten: „Votr. fand (angeregt durch ältere Arbeiten von W. Philippoff), daß Schmieröle mit hochmolekularen Zusätzen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen (wie sie im Gleitlager vorkommen) ihre Viscosität um Größenordnungen verringern können. Versuche an einem Vierlagerprüfstand ergaben, daß diese sog. strukturviscosen Öle weniger empfindlich sind gegen schwankende Drehzahlen, Belastungen und Lagerspiele, und die Last gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilt wird als bei normalviscosen Ölen“.

H. Umstätter [VB 707]

## Rundschau

**Coffinit, ein neues Uran-Mineral**, beschreiben L. R. Stieff, T. W. Stern und A. M. Sherwood. Coffinit findet sich in zahlreichen Uran-Minen des Colorado-Plateaus. Das Mineral enthält bis zu 61 % Uran, Analysen und Infrarot-Analysen machen die Zusammensetzung  $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$  wahrscheinlich. Coffinit ist schwarz, diamantglänzend und undurchsichtig. Hauptbeimengungen sind Uraninit, schwarze Vanadinerze, Pyrit, Quarz und Ton. Er ist tetragonal ( $a_0 = 6,94 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,31 \text{ \AA}$ ) und zeigt im Debye-Scherrer-Diagramm mehrere ausgeprägte Linien, das Diagramm ähnelt dem des Thorits  $ThSiO_4$ . Die Synthese ist noch nicht gelungen. (Science [Washington] 121, 608 [1955]). —Be. (Rd 589)

**Die Streuung im natürlichen Vorkommen der Li-Isotope** untersuchte A. E. Cameron. An verschiedenen Mineralien unterschiedlicher Herkunft sowie mehreren gebräuchlichen Reagentien wurde die  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Häufigkeit massenspektroskopisch ermittelt. Diese ist nicht konstant, sondern schwankt bei gleichen Mineralien je nach Fundort zwischen 12,47 und 12,72. Mittelwert bei etwa

12,60 für Silicateerze. Durch chemische Einwirkung tritt in verschiedenen Fällen eine Verschiebung der  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältniszahlen ein, z. B. bei partieller Fällung einer  $0,7 \text{ n LiNO}_3$ -Lösung mit o-Phosphorsäure von 12,87 auf 12,90 im Niederschlag. Die streuenden Werte bei Mineralien können daher von chemischen Einflüssen herrühren. Die voneinander abweichenden Ergebnisse der Massenspektrometrie und der Atomgewichtsbestimmung werden auf Isotopenanreicherung bei den Reinigungsoperationen zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2731 [1955]). —Be. (Rd 592)

$^7\text{Be}$  und  $^{36}\text{Cl}$  entstehen durch kosmische Ultrastrahlung.  $^7\text{Be}$  (Halbwertszeit 54 d) entsteht in den oberen Schichten der Atmosphäre<sup>1)</sup>. Es kann relativ leicht nachgewiesen werden, da es trägerfrei vorkommt. Die Bildungshäufigkeit hängt vom Breitengrad ab, doch kann man  $0,035 \text{ Atome/sec./cm}^2$  annehmen; der Niederschlag bei einer jährlichen Regenhöhe von 1 m beträgt dann  $0,019$

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr.: Kerne schwerer Elemente in Ultrastrahlung, 64, 117 [1952].