

bungsharze oder Harz-Adsorber (ca. 25 Å) erweitert. Die von *Barrer* auf Aluminatsilicat-Basis entwickelten synthetischen Molekelsieb-Zeolithe erschlossen den Porenbereich von 4–5 Å technisch. An kolloid-chemischen Umsetzungen der Ionenaustauscher behandelte Vortr. die Entionisierung kolloidaler Lösungen, Entaschung einschließlich Entfernung von Elektrolytspuren, Trennung kolloidaler und hochmolekularer Stoffe von niedermolekularen, präparative Darstellung von Kolloiden. Unter den Austausch-Reaktionen mit Kolloiden werden Beispiele gegeben für Kontaktaustausch, Umsalzung kolloidaler Lösungen, für Klären und Brechen kolloidaler Feststoff-Lösungen und Emulsionen sowie die Zerstörung von Aerosolen.

D. BOURGOIN und M. JOLY, Paris: Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gel-Bildung.

Die Sol-Gel-Umwandlung der Gelatine-Lösungen erfolgt in zwei Phasen, welchen verschiedene Kurven des Auslöschungswinkels und der Strömungsdoppelbrechung in Abhängigkeit vom Gefälle entsprechen. Da man die Struktur von Gelatine-Lösungen nicht kennt, wird an Hand einfacher Modelle versucht, eine Struktur und einen Umwandlungsmechanismus zu finden, welche die experimentellen Tatsachen am besten erklären. Das Verhalten einer Suspension voneinander unabhängiger Teilchen wird mit einem System verglichen, in welchem sich eine zusammenhängende Struktur entwickelt. Nur das letztere entspricht den experimentellen Tatsachen. Die Sol-Gel-Umwandlung einer Gelatine-Lösung kann nur durch die Zahl der physikalischen Bindungen zwischen den Gelatine-Teilchen pro Volumeneinheit und zu einem gegebenen Zeitpunkt gekennzeichnet werden.

J. STAUFF, Frankfurt/M.: Denaturierung der Proteine.

Kinetische Untersuchungen über den Verlauf der thermischen Denaturierung von Proteinen mit der Lichtstreuungs-Methode lassen vermuten, daß reversible Denaturierungsprozesse zu Beginn der Reaktion häufiger auftreten als bisher angenommen wurde. Voraussetzung ist die Wahl geeigneter Ionenstärke, Konzentration und p_H -Werte.

Die irreversibel verlaufende Denaturierung durch Wärme läßt sich durch SS-Gruppen spaltende Reagentien (Cystein, KCN, Na_2SO_3 , Na-Thioglykolat) stark beschleunigen und wird von Jodacetat, Jodacetamid, Oxydationsmitteln und Aldehyden stark gehemmt bzw. völlig unterdrückt. Jodacetat hemmt erst nach Zugabe von Aminosäuren völlig. Es wird daher vermutet, daß es sich bei der irreversiblen Aggregation von Proteinen durch Wärme um eine Kettenreaktion zwischen intramolekularen SS-Gruppen einer Molekel und SH-Gruppen einer zweiten handelt, wobei eine intermolekulare SS-Gruppe gebildet wird. Die Hydrolyse der Disulfid-Gruppe kommt neben der Befreiung „maskierter“ SH-Gruppen als Startreaktion in Frage.

Mit dieser Hypothese stehen verschiedene Beobachtungen über die Kinetik der Hitze-Denaturierung in Einklang.

E. JENCKEL und H. v. LILLIN, Aachen: Über die elektrische Leitfähigkeit und die Selektivität eines Anthranilsäure enthaltenden Ionenaustauschers.

Es wird ein Anthranilsäure-haltiger Ionenaustauscher angegeben, der bevorzugt Schwermetalle, insbes. Zink, aufnimmt. Weiter werden die Austauschgleichgewichte der Na- und der H-Form, gegen die Li, Na, K, Ca, Ba, Ni, Co, Zn, H-Form mitgeteilt, die zu Selektivitätskonstanten, z. B.

$$S = \frac{(Zn^{2+}) \cdot [Na^+]^2}{(Na^+)^2 \cdot [Zn^{2+}]}$$

Deutsche Rheologen-Vereinigung

Bad Oeynhausen, 20. Oktober 1955

Aus den Vorträgen:

W. v. ENGELHARDT, Hannover: Absolute Viscositätsmessungen mit einem Rotations-Viscosimeter nach Couette-Hatscheck.

Der innere Zylinder (Ø 3,0 cm) des Rotations-Viscosimeters wurde reibungsfrei an einen Draht aufgehängt, dessen Torsion gemessen wird. Die Drehzahl des äußeren Zylinders (Ø 3,3 cm) kann stufenlos zwischen 3 und 600 U/min variiert werden. Um Endeffekte zu vermeiden, wurden Schutzringe üblicher Konstruktion angebracht. Der äußere Zylinder dreht sich in einem Temperiermantel. Bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten werden für die Viscositäten verschiedener Öle mittlere Werte gemessen, die auf $\pm 0,5\%$ mit den in geeichten Kapillar-Viscosimetern gemessenen übereinstimmen. Die Endeffekte werden bei kleineren Drehge-

schwindigkeiten durch die Schutzringe nicht völlig kompensiert. Daher mißt man hierfür höhere Viscositäten als für größere Geschwindigkeiten. Das gilt allgemein für alle mit solchen Schutzringen ausgestatteten Instrumente. Mit dem Instrument aus verchromten Stahl konnten dialysierte Ton-Suspensionen nicht gemessen werden, da die Metall-Ionen eine Flockung dieser Suspensionen hervorrufen. Daher sind metallische Viscosimeter für reine Tonsuspensionen wohl überhaupt ungeeignet.

$$K = \mu^+ \cdot c \cdot \alpha \cdot \varphi \cdot f$$

(μ^+ = Beweglichkeit des Kations, c = Konzentration, α = Dissoziationsgrad, φ = Leitfähigkeitskoeffizient und f = Fließvermögen). Das Fließvermögen f läßt sich aus den Alkali-Formen bestimmen, wenn man $\alpha = 1$ setzt und φ aus den Werten für Anthranilate oder Acetate überträgt. Mit diesem Wert für f würde sich für die Barium- und Calcium-Form ein Dissoziationsgrad von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ ergeben. Es wird angenommen, daß in der Erdalkali-Form, ebenso wie in den Schwermetall- und Wasserstoff-Formen der Wert von f etwa 100 mal kleiner ist, weil sie wesentlich weniger in Wasser quellen als die Alkali-Formen. Dann ergibt sich für die Erdalkali-Formen der Dissoziationsgrad $\alpha = 1$ und für die Schwermetall- und Wasserstoff-Form $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-3}$, was für die komplex gebundenen Schwermetalle verständlich erscheint.

J.-L. v. EICHBORN, Karlsruhe: Partikelbeweglichkeit, Verhältnis von Brownscher Bewegung zu Fallbewegung und Gruppen-Einteilung suspendierter Partikel.

Im Bereich des Stokes-Cunninghamschen Bewegungswiderstandes läßt sich eine übersichtliche Funktion zwischen dem Verhältnis der Länge $s_s = w\delta t$ des gerichteten Sedimentationsweges unter der Wirkung einer äußeren Kraft (K) zur Länge $s_v = \sqrt{\delta(x^2)}$ der ungerichteten Brownschen Verschiebung in derselben Zeitspanne (δt) als gesuchte Variable und dem Sedimentationsweg (s_s), sowie dem Partikeldurchmesser ($2r$) als gegebener Variablen ableiten. Dabei ist $2r$ als Meßeinheit für die Strecke s_s zu wählen, womit die an sich willkürliche Zeitspanne (δt) anschaulich festgelegt werden kann.

Die Überlagerung von Brownscher Bewegung und Sedimentation kann man sich auch anschaulich klarmachen als Antreffwahrscheinlichkeit einer Partikel bei gegebenem Ausgangsort zur Zeit $t = t_0$ auf einem Rotations-Paraboloid, dessen Achse der Sedimentationsweg ohne Verschiebung ist, in der zur Zeitspanne $\delta t = t - t_0$ gehörenden, um die Sedimentationsstrecke ($w\delta t$) entfernten Schnittebene. Im Fall der Schwerkraft als K , ist w dabei gleich der Fallgeschwindigkeit w_f der Partikel. Die Spannweite dieser Paraboloiden ist umso größer, je kleiner der Partikeldurchmesser wird, andererseits verschwindend klein bei Durchmessern über 5 μ , wenn die Temperatur unter 100 °C ist und die relative Dichtedifferenz ($\delta\rho_{rel}$) zwischen Partikel und Medium von der Größenordnung 1 ist. Die Funktion

$$\frac{s_s}{s_v} = \sqrt{\frac{K \cdot r}{kT}} \cdot \frac{s_s}{2r},$$

die speziell mit K = scheinbares Partikelgewicht im Suspensionsmedium, im Feld einer Beschleunigung (g) die Form

$$\frac{s_s}{s_v} = \sqrt{\frac{\pi}{12}} \sqrt{\frac{\delta \rho \cdot g \cdot r}{kT}} \cdot (2r)^2 \frac{s_s}{2r}$$

annimmt, hat universelle Bedeutung.

Danach können Suspensionen in Gruppen eingeteilt und nach ihrer Stabilität gegen Zerstreuung, Flockung oder Abscheidekräfte bewertet werden, insbesondere in dem kritischen Übergangsbereich, wo die Partikel zur Abscheidung durch Brownsche Bewegung zu groß, durch äußere Kräfte zu klein sind.

Nach dem Verfahren der dimensionslosen Kenngrößen sind die Überlegungen noch für Zentrifugalkräfte und elektrische Abscheidekräfte erweiterbar. [VB 756]

sität und Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration untersucht. Elektronenmikroskopisch konnte bei einer Kaolin-Glycerin-Suspension keine Adsorptions-Schicht nachgewiesen werden. Die Viscositäts-Konzentrations-Funktion zeigt im Bereich kleiner Konzentrationen bei Suspensionen in Wasser und Alkohol ein kleines, aber deutliches Maximum. Das Maximum ist unabhängig vom Kapillar-Durchmesser und liegt sichtlich außerhalb der Fehlerbreite. Vermutlich beruht es auf weitreichenden Wechselwirkungskräften zwischen den suspendierten Teilchen. Der steile Anstieg der Dichte der Ton-Suspensionen bei höheren Konzentrationen weist auf adsorptiv gebundenes Wasser hin.

S. PETER, Hannover: Die Messung stationärer Fließvorgänge an hochkonsistenten Stoffen nach dem Couette-Prinzip.

Verformungsvorgänge an Stoffen mit einer Viscosität im Bereich von 10^4 bis 10^{12} Poise werden mit einem Rotations-Viscosimeter untersucht, mit dem man sowohl stationäre Fließzustände messen als auch Anlaufvorgänge beobachten kann. Die Probe ist freihängend im Meßspalt zwischen den beiden coaxialen zylindrischen Meßflächen des Gerätes angeordnet. Der Apparat eignet sich für Untersuchungen bei Schergeschwindigkeiten von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-1} sec^{-1} und Temperaturen bis zu 300°C .

An einer Bitumen-Probe wurden bei 40 – 60°C die durch eine konstante Schubspannung verursachten Verformungsvorgänge bis zum Eintritt stationären Fließens studiert. Der Anlaufvorgang setzt sich aus zwei Teilprozessen zusammen, nämlich aus einer relativ langsam verlaufenden elastischen Verformung und einer Veränderung des inneren Gleichgewichtszustandes des Materials. Die in üblicher Weise aus den stationären Fließkurven ermittelte Aktivierungs-Energie des Fließvorganges ist verschieden, je nachdem der Fließvorgang bei konstanter Schubspannung oder bei konstanter Schergeschwindigkeit betrachtet wird.

W. WEBER, Braunschweig: Systematische Untersuchung des Fallkugel-Viscosimeters.

Beim Höppler-Viscosimeter (Fallrohrdurchmesser 16 mm), Neigungswinkel 10° gegen die Vertikale) wurde die Abhängigkeit der Kugelkonstante von der Spaltweite untersucht. Für Spaltweiten bis 1 mm ist die Kugelkonstante eine Funktion der 2,5ten Potenz der Spaltweite, bei Kugeln zwischen 2 und 5 mm Durchmesser ist sie dem Quadrat des Kugelradius proportional wie beim Stokes-schen Fallgesetz. Der Bewegungszustand der Kugeln wurde gemessen. Nur die größten Kugeln rollen an der Fallrohrwandung vorwärts, bei den kleineren Kugeln wird neben Gleiten sogar ein Rollen entgegen der Bewegungsrichtung beobachtet. Eine dimensionslose Darstellung, die den Zusammenhang der einzelnen Variablen beim Fallkugel-Viscosimeter beschreibt, erweist sich nach eigenen und fremden Messungen mit verschiedenen weiten Fallrohren als allgemeiner gültig.

Die Kugelkonstante von Kugeln mit großer Konstante wird durch Druck um mehrere Prozente verkleinert (bis maximal 30 %), und zwar im Druckbereich von 0,1 bis 50 atm. Kugeln großer Konstante laufen infolge Gleitschuhwirkung nicht direkt an der Fallrohrwandung ab, sondern in einem gewissen Abstand davon, sie bewegen sich dabei weitgehend gleitend. Die Druckverteilung um die gleitende Kugel erzeugt hinter dieser Kavitationsblasen. Der Überdruck beeinflusst die Kavitationsblasen, die erst durch Drucke von 10–20 atm zum Verschwinden gebracht werden. Die Beeinflussung der Blasen ändert die Druckverteilung um die Kugel und damit die Kugelkonstante.

E. JENCKEL und H. U. HERWIG, Aachen: Torsionsschwingungsdämpfung an Mischpolymerisaten und Polymerisatmischungen (vorgetr. von E. Jenckel).

Bei Mischpolymerisaten (z. B. Styrol-Acrylsäure-methylester) sinkt die Temperatur des Maximums der Dämpfung von freien Schwingungen und die Einfriertemperatur von dem Wert für das

reine Polystyrol linear auf den des reinen Metaacrylats. Es wird jeweils nur ein Dämpfungsmaximum und eine Einfriertemperatur beobachtet; es existiert nur eine Phase. In Gemischen aus Polystyrol und Polyacrylat und ebenso aus Poly-metacrylsäure-methylester und Polyvinyl-acetat beobachtet man zwei Dämpfungsmaxima bei den Temperaturen der beiden Komponenten und ebenso zwei Einfriertemperaturen. Diese Gemische sind zweiphasig. Zusatz von einigen Prozenten Chloroform verursacht jedoch die Lösung; es wird dann nur ein Dämpfungsmaximum beobachtet. Die Zahl der Dämpfungsmaxima und der Einfriertemperaturen gestattet also die Zahl der Phasen im Polymeren-Gemisch anzugeben.

H. GIESEKUS, Leverkusen: Das Reibungsgesetz der strukturviscosen Flüssigkeit.

Der Fließvorgang in einer kompressiblen Flüssigkeit, in der der Spannungstensor in allgemeiner Weise von dem vollständigen Tensor der Verzerrungsgeschwindigkeit abhängt, hingegen keine elastischen Effekte und Relaxations-Effekte auftreten, wurde untersucht. Für nicht-kristalline Flüssigkeiten wird bei Abwesenheit von Einflüssen äußerer elektrischer oder magnetischer Felder gefordert, daß das Reibungsgesetz gegenüber orthogonalen Transformationen invariant ist. Daraus ergibt sich eine Folge von skalaren Funktionen der Invarianten des Verzerrungsgeschwindigkeitstensors, die man als Verallgemeinerung der Koeffizienten der Volumen-, Schub- und Quer-Viscosität auffassen kann.

Das Modell einer Suspension von Hanteln in einer Newtonschen Flüssigkeit wird für den Fall der allgemeinen Strömung unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung exakt durchgerechnet. Danach tritt „Drehviscosität“ stets dann auf, wenn in der Flüssigkeit Strukturelemente mit Form-Anisotropie vorhanden sind, ist aber nicht zu erwarten, wenn Form-Anisotropie durch die vom Strömungsfeld hervorgerufenen Kräfte Relaxations-frei erzeugt wird.

F. HORST MÜLLER, Marburg: Entmischung bei laminarer Strömung.

Bei laminarer Strömung von Gas- und Flüssigkeitgemischen durch Kapillaren kann man experimentell nachweisen, daß sich die weniger viscose Komponente in der Mantelzone anreichert. Dieser Effekt läßt sich — allerdings nicht quantitativ — durch das Prinzip der minimalen Entropie-Erzeugung aus der Theorie der irreversiblen Prozesse erfassen. Man nimmt eine Entmischung — ein Konzentrationsgefälle von der Mitte zur Randzone — an und minimiert die Summe der durch Reibung und der durch Diffusion erzeugten Entropie. Dabei zeigt sich, daß bei Entmischung die Entropieerzeugung in einem Gemisch tatsächlich etwas abnimmt. Für die quantitative Differenz zwischen dem zu kleinen theoretischen und dem größeren experimentellen Wert der Entmischung lassen sich Gründe angeben.

H. H. PFEIFFER, Bremen: Untersuchung zur Fließelastizität und zum Fadenziehvermögen des Protoplasmas.

An Fibroblasten *in vitro* aus dem Herzmuskel der Maus auf Fischers supplementary medium V-614 sowie an verschiedenen Blut-Elementen wurde die Spinbarkeit nach der Technik Thiele als maximale Fadenlänge beim Ausziehen sowie die Fließelastizität mit einem Rheometer nach Glover und Scott Blair ermittelt. Das Protoplasma erweist sich dabei als Nicht-Newtonsche Flüssigkeit.

J. L. von EICHORN, Karlsruhe: Partikelradien in den Theorien der Koagulation und der Zähigkeit von Aerosolen.

Die Messung von Partikel-Durchmessern ist sehr problematisch, da ein Teil der Meßmethoden in noch ungeklärter Weise auf die Größe kleiner Teilchen einzuwirken scheint. So beeinflusst gewöhnliches Tageslicht bereits die Sedimentation und damit die Partikelradien von Nebeln. [VB 759]

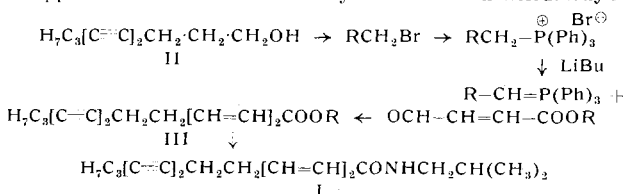
GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld

am 15. Februar 1955

F. BOHLMANN, Braunschweig: Synthesen natürlich vorkommender Polyacetylen-Verbindungen.

Es wurde über verschiedene Synthesen natürlich vorkommender Polyine berichtet¹⁾. Das von L. Crombie²⁾ aus *Anacyclus pyrethrum* neben dem Insektizid Pellitorin isolierte und in seiner Konstitution weitgehend geklärte Diacetylen-Derivat Anacyclin (I) wurde synthetisiert. Ausgehend vom Carbinol II wird über das Bromid eine Wittig-Reaktion mit Maleinsäure-halbaldehydester ausgeführt. Unter umgekehrten Reaktionsbedingungen — Ylid-Lösung zum

Aldehyd — gelingt es, die Reaktion ausschließlich mit der Aldehyd-Gruppe zu bekommen. Der Aldehyd wurde durch Seleudi oxyd-



Oxydation von Crotonester erhalten. Der Ester III wird über das Säurechlorid in das Anacyclin übergeführt. Das Syntheseprodukt hat die gleichen Eigenschaften wie der Naturstoff. [VB 761]

¹⁾ Vgl. F. Bohlmann, diese Ztschr. 67, 389 [1955].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 999.