

polymeren Weichmachern treten fast immer sekundäre Erweichungsbereiche, die nur diesem Weichmacher zuzuordnen sind, auf. Somit stellen diese Schwingungsuntersuchungen wertvolle Methoden dar, mit deren Hilfe es in Verbindung mit anderen chemischen und physikalischen Methoden gelingt, tiefer in die strukturellen Zusammenhänge der Hochpolymeren einzudringen. In vielen Fällen können diese technischen Analysen der Hochpolymeren einen ersten Anhaltspunkt geben, der dann durch zusätzliche analytische Untersuchungen weiter ausgebaut und ergänzt werden kann.

H. THURN, Ludwigshafen/Rh.: *Mechanische und dielektrische Schwingungsdämpfung in Hochpolymeren.*

Das Relaxationsverhalten von Molekelpartikeln in elektrischen und mechanischen Wechselfeldern ist die Ursache für das Auftreten von Maxima in den Frequenz- und Temperaturkurven der Verluste. Die Verschiebung der dielektrischen Verlustmaxima folgt bei polaren, amorphen Hochpolymeren gleichen Gesetzen. Aus dieser Verschiebung ergibt sich, daß die zugeordnete Aktivierungsenergie mit steigender Frequenz abnimmt. Die Theorie berücksichtigt diese und andere Effekte nicht und kann deshalb nur qualitative Aussagen über Bewegungsmechanismen und Zusammensetzungsländer liefern. Solche qualitativen Aussagen kann man aber einfacher durch Vergleich der Kurven gewinnen, die man bei systematischer Variation der chemischen Konstitution der untersuchten Stoffe mißt. Der Vergleich von elektrischen und mechanischen Dämpfungsmessungen, die bei 2·10⁶ Hz als Funktion der Temperatur an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern ausgeführt wurden, hat gezeigt, daß die mechanischen Verlustmaxima bei tieferen Temperaturen liegen, als die elektrischen. Berücksichtigt man die verschiedene Art der Molekelpartikelbewegungen in einem mechanischen und einem elektrischen Wechselfeld, so kann man aus diesen Temperaturunterschieden zwischen und innerhalb der drei Reihen Aussagen über Zusammensetzungsländer, insbes. Dipolkopplungsländer und über die unterschiedliche Bewegungsmöglichkeit von polaren Gruppen gewinnen.

KARL WOLF, Ludwigshafen/Rh.: *Über die Bestrahlung von Kunststoffen mit energiereicher Strahlung.*

Nach einer Behandlung der grundlegenden Phänomene der Ionisation durch energiereiche Strahlung und ihrer Folgeerscheinungen in Hochpolymeren wurden die für solche Bestrahlungen in Frage kommenden Strahlungsquellen vergleichend besprochen. Die Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen — Molekelaufbau, Vernetzung und Molekellabau — wurden an Siliconöl, Kautschuk, Polystyrol und Polyisobutyl diskutiert.

In gemeinsamen Versuchen mit Thurn und Schmieder wurde Polyäthylen Reaktor- und Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die

Proben wurden mit Ultraschall- und Torsionsschwingungsmessungen sowie röntgenographisch und polarisationsmikroskopisch untersucht. Gegen Sauerstoff-Einwirkung geschützt bestrahlte Proben zeigten mit wachsender Strahlungsdosis zunehmende Vernetzung und eine dadurch erzeugte Gummialastizität oberhalb des Schmelzbereiches. Mit enger werdenden Netzbögen wurde eine Zunahme des Elastizitäts- bzw. Schubmoduls und eine gleichzeitig zunehmende Störung der Kristallinität beobachtet. Die Oxydation an in Gegenwart von Luft bestrahlten Proben zeigt sich in Unterschieden zwischen Innerem und Äußerem der Probe bezüglich Polarität, Elastizität und Kristallinität.

H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: *Die Bedeutung von Langperiodeninterferenzen für die Struktur von Hochpolymeren.*

Die bei synthetischen Fäden mit Röntgenuntersuchungen gefundenen Meridianreflexe mit einer Periode im Bereich von etwa 80 bis 200 Å sind der Ausdruck für einen im Mittel periodischen Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen. Es war die Frage, ob auch Cellulose-Fäden Langperiodeninterferenzen aufweisen. Nach dem Erhitzen von künstlichen Cellulose-Fäden auf 200 °C in Wasser war bereits eine Periode von 165 Å gefunden worden. Neuerdings zeigten Cellulose-Fäden nach einer Hydrolysebehandlung deutliche Meridianinterferenzen. Fortisan-Fäden, die 15 min bei 100 °C in 2 n HCl behandelt worden waren, zeigen im mit Wasser gequollenen Zustand und auch trocken eine Periode von 150 bis 160 Å. Reifenseide (Viscoseverfahren) zeigt nach 10 min Hydrolyse bei 100 °C im gequollenen Zustand eine Periode von 140–145 Å und trocken 112–125 Å. Nach einer 800 h langen Hydrolyse von Reifenseide bei 20 °C in 2 n HCl wird bei den gequollenen Fäden ein sehr kräftiger Meridianreflex mit einer Periode von 177 Å und trocken mit 156 Å gefunden. Da bereits die unbestrahlte Reifenseide im gequollenen Zustand eine schwache aber deutliche Interferenz mit 150 Å zeigt, muß angenommen werden, daß die Periodizität in der Faser schon vor der Hydrolyse vorhanden ist und durch die Behandlung nur deutlicher in Erscheinung tritt. Es wird dies verständlich, wenn man annimmt, daß vorzugsweise in den Unordnungsbereichen Cellulose zu einem Teil gelöst wird, wodurch Lücken entstehen, die einen größeren Dichteunterschied von Ordnungs- und Unordnungsbereich verursachen. Die hierbei auftretenden Änderungen des Wertes für die Periode muß wohl so verstanden werden, daß der Schwerpunkt des breiten Gebietes aller Einzelwerte der Länge von Ordnungs- und Unordnungsbereichen sich verschiebt, weil z. B. auch vorzugsweise kleine Kristallisationsbereiche bei der Behandlung zerstört werden. Diese Untersuchungsmethode gibt einen Einblick in die Feinstruktur der Fasern, da sie die Länge der Kristallite zusätzlich der Länge der Unordnungsbereiche liefert. [VB 793]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 17. Mai 1956

F. RICHTER, Frankfurt-Höchst: *Nomenklatur und Registrierung auf dem Gebiet der organischen Chemie als Konstitutionsproblem.*

Die Prinzipien der organischen Nomenklatur werden mit den Chiffriervsystemen von Dyson und Wiswesser in ihren Grundzügen (nach Maßgabe der letzten monographischen Veröffentlichungen) hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in der Registrierung von Strukturen verglichen. Eine weitergehende Vereinheitlichung der Ordnungsprinzipien auf den verschiedenen Gebieten wäre sehr erwünscht. Das Ausmaß der zu erreichen Vereinheitlichung hängt jedoch von der noch nicht abgeschlossenen weiteren Entwicklung der Chiffriervsysteme und dem Anwendungsbereich ab, den man ihnen zuweisen will. [VB 797]

Die Art der bei der thermischen Entwässerung saurer Monophosphate entstehenden stabilen Endprodukte hängt in erster Linie von der Art der Kationen ab — mittelgroße Kationen wie Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ usw. bedingen die Bildung von Metaphosphaten, kleine und große Kationen die von Polyphosphaten — außerdem von äußeren Bedingungen, wie der Art des Erhitzens und besonders dem äußeren H₂O-Partialdruck.

Die Kinetik und Art der Produkte der Hydrolyse der Polyphosphate hängt vom pH der Lösung ab. In neutralem Medium verläuft die Hydrolyse ausschließlich von den Kettenenden her. Es entstehen Mono- und Trimetaphosphat im Molverhältnis 1:1 nach einem Mechanismus, mit dessen Hilfe sich die Kettenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildung kleiner Mengen von Tetrametaphosphat leicht erklären lässt. In saurem Medium, in dem die Mesomeriemöglichkeiten der Polyphosphatketten wenigstens zum Teil aufgehoben sind, findet die Hydrolyse innerhalb der Ketten statt. Die Art der chromatographisch leicht nachweisbaren Hydrolysenprodukte bietet ein sicheres Kriterium für die Identifizierung von aus lebenden Zellen isolierten Polyphosphaten.

Die Ionen austauschernatur der Polyphosphate wird an Hand neuer Versuche über die Zusammensetzung der Niederschläge mit Ca²⁺-Ionen bestätigt. Es wird gezeigt, daß Fällungsreaktionen mit mehrwertigen Kationen nicht zu einer Trennung von Polyphosphatgemischen führen können.

Vernetzte Phosphate des Natriums entstehen beim Entwässern von NaH₂PO₄-Schmelzen, die überschüssige Phosphorsäure enthalten. Ihre Bildung ist eine Zeitreaktion, bei der zwei unterscheidbare Typen von Vernetzungsstellen entstehen, die sich mit der Zeit bis zu einem Gleichgewicht ineinander umwandeln. Vernetzte Phosphate lassen sich durch die viscosimetrische Untersuchung ihrer Lösungen leicht erkennen, weil die Vernetzungsstellen in wässrigem Medium schnell hydrolysiert werden. [VB 798]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 19. Juni 1956

E. THILO, Berlin: *Neue Ergebnisse aus der Chemie der kondensierten Phosphate¹⁾.*

Die chemische Konstitutionsermittlung der kondensierten Phosphate, auf Grund der Metaphosphate mit Ringanionen, Polyphosphate mit Kettenanionen und vernetzte Phosphate mit den Untergruppen iso-Poly-, iso-Meta- und Ultraphosphate zu unterscheiden sind, wurde am Beispiel der zur Gruppe der Polyphosphate gehörenden Verbindungen (LiAsO₃)_n, (NaAsO₃)_n und NaPO₃)_n durch exakte und vollständige röntgenographische Strukturbestimmungen endgültig bestätigt.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 67, 141 [1955].