

Mit dem *Pulfrich*-Photometer von Zeiss wurden vor allem kleine Mengen der erwählten Metalle unter Verwendung der Mikrocuvetten mit 150 mm Schichtlänge bestimmt und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Gegeben mg Cd	Gefunden mg Cd	Gegeben mg Cu	Gefunden mg Cu
0,998	0,986	0,498	0,503	0,500	0,496
0,998	1,010	0,398	0,406	0,350	0,352
0,499	0,492	0,348	0,336	0,350	0,345
0,499	0,505	0,298	0,301	0,300	0,301
0,299	0,302	0,199	0,201	0,250	0,252
0,200	0,205	0,099 ₅	0,097 ₃	0,100	0,103
0,200	0,204				

Die beschriebenen Fällungen als *Reinecke*-Verbindungen sind wegen der großen Selektivität wertvoll und z. B. für die Trennung wenig Cadmium/viel Zink oder für die Bestimmung von Kupfer in Stahl vorteilhaft anwendbar.

Ein Vergleich der beschriebenen Methoden mit der rein gravimetrischen oder maßanalytischen Bestimmung der Elemente Kupfer, Quecksilber und Cadmium mittels *Reinecke*-Salz in bezug auf Zeitbedarf und Bequemlichkeit der Arbeitsweise fiel sehr zugunsten der colorimetrischen Bestimmung aus. Es ist jedoch bei Anwendung der Verfahren wie überhaupt bei colorimetrischen Analysen immer empfehlenswert, die eigene Arbeitsweise und die verwendeten Apparaturen, Graulösungen oder Graukeile (mit denen der Verfasser leider noch keine Erfahrung sammeln konnte) durch Probebestimmung bekannter Substanzen zu eichen.

Der Inhalt der vorstehenden Arbeit war bereits vor einem halben Jahr in dieser Form zum Vortrag auf der Reichsarbeitstagung in Salzburg vorgesehen. Äußere Umstände verhinderten eine frühere Veröffentlichung. Durch die Arbeiten von *G. Kortüm u. J. Seiler*⁴⁾ und *G. Kortüm u. J. Grambow*⁵⁾ sowie den sich daran anschließenden Meinungsaustausch mit *A. Thiel*⁶⁾ sind die Voraussetzungen zur Erzielung möglichst genauer analytischer Daten mit den in der vorstehenden Arbeit verwendeten Apparaturen inzwischen wesentlich klargestellt worden. Der letzte Satz meiner Veröffentlichung, der die Eichung des Verfahrens mit bekannten Substanzmengen empfiehlt, wies bereits auf die Notwendigkeit hin, den in aller Schärfe jetzt von *Kortüm u. Grambow* an praktischen Beispielen aufgezeigten Einfluß der Veränderung äußerer Bedingungen genügend zu berücksichtigen. Da, wie bereits oben erwähnt, bei der Messung von *Reinecke*-Salzlösungen verschiedene günstige Bedingungen zusammenentreffen, zeigten die Messungen in den Mittelwerten die beste bei diesen Verfahren überhaupt denkbare Übereinstimmung. Im Anschluß an die von *Kortüm u. Grambow* gegebene Darstellung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des colorimetrischen Verfahrens im engeren Sinne (durch Vergleich mit einer gleich gefärbten Lösung) ist es aussichtsreich, die colorimetrische Bestimmung der Metalle Kupfer, Cadmium und Quecksilber über die *Reinecke*-Verbindungen gegen eine eingewogene *Reinecke*-Salzlösung vorzunehmen. Darüber soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeeg. 4. März 1940. [A. 52.]

⁴⁾ Diese Ztschr. 52, 687 [1939]. ⁵⁾ Ebenda 53, 183 [1940]. ⁶⁾ Ebenda 53, 192 [1940].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Arbeitsgruppe „Physikalische und chemische Bewertung von Kunststoffen“

(gemeinsamer Arbeitsausschuß der Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe des VDCh und des Fachausschusses für Kunst- und Preßstoffe des VDI)

Sitzung am 14. März 1940

im Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem¹⁾.

Physikalische und chemische Grundlagen der Kunststoff-Forschung.

Obmann: Prof. Dr. P. A. Thießen, Berlin.

Die Aufgaben der Arbeitsgruppe zielen, wie Prof. Thießen einleitend ausführte, einmal auf die Erforschung der Beziehungen zwischen den technischen Eigenschaften und dem Gefüge, dem Feinbau sowie der Form der Kunststoffmoleküle ab, sie sind zweitens auf die Klärung der Frage gerichtet, was man zweckmäßigerverweise überhaupt messen soll, und sie streben drittens eine rasche praktische Nutzbarmachung der Ergebnisse dieser Erkundungen an. Der gegenwärtige Stand ließ es ratsam erscheinen, das Arbeitsgebiet in weitestem Umfange und von den verschiedensten Seiten her zu beleuchten.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br.: Über die makromolekulare Chemie der Kunststoffe.

Die Konstitution von Kunststoffen läßt sich bisher nur an solchen Stoffen aufklären, die löslich sind. Es zeigte sich, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen hochmolekularer Stoffe nicht micellaren Bau besitzen, sondern mit den Makromolekülen identisch sind. Der Beweis hierfür konnte durch polymeranaloge Umsetzungen erbracht werden, die sowohl an natürlichen als auch an einigen synthetischen Hochmolekularen (Polyvinylacetate) durchgeführt worden sind. Die praktische Durchführung solcher Umsetzungen ist außerordentlich erschwert, weil schon die geringsten Mengen niedermolekularer reaktionsfähiger Substanzen ausreichen, um die Makromoleküle durch Abbau zu zerstören. Diese Stoffe erscheinen demnach besonders veränderlich und empfindlich. Für die Technik ist es aber nicht notwendig, Stoffe mit gleich hohem Molekulargewicht wie das der Naturstoffe herzustellen; denn die Festigkeitseigenschaften der makromolekularen Stoffe ändern sich nicht proportional dem Polymerisationsgrad, sondern funktionell. Bei linear-makromolekularen Stoffen verbessern sich die Festigkeitseigenschaften sehr rasch, wenn man statt hemikolloiden Vertretern einer polymerhomologen Reihe mesokolloide (Polymerisationsgrad etwa 700—1000) verwendet. Dagegen haben die enkolloiden Vertreter (Polymerisationsgrad mehrere Tausend) kaum bessere Festigkeitseigenschaften als die mesokolloiden. Bei sphäro-makromolekularen Stoffen

ändern sich die physikalischen Eigenschaften nicht oder nur unerheblich mit wachsender Molekülgröße. Es ergibt sich hieraus, daß es von großer Bedeutung ist, genauere Kenntnis über die Gestalt der Makromoleküle zu besitzen.

Genaueren Einblick in die Form der Moleküle erhält man, wenn man das Molekulargewicht von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe bestimmt, die Viscosität der Lösungen dieser Stoffe ermittelt und die Zusammenhänge zwischen dem Molekulargewicht und der Viscosität bzw. den Werten der spez. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen in einer polymerhomologen Reihe verfolgt. Bei sphäro-makromolekularen Stoffen gilt dabei das *Einstein'sche* Gesetz, nach welchem die spez. Viscosität von Lösungen gleicher Konzentration unabhängig von dem Molekulargewicht der Substanz ist. In dieser Weise läßt sich z. B. auf die Kugelgestalt von Glykogenmolekülen schließen. Bei Fadenmolekülen gilt dagegen ein anderes Viscositätsge setz; hier steigt die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional mit dem Molekulargewicht und damit dem Polymerisationsgrad an. Es wurde versucht, durch Polymerisations- oder Polykondensationsprozesse Vertreter beider Gruppen von Stoffen synthetisch darzustellen. Sphäro-makromolekulare Stoffe erhält man z. B. bei der Phenol-Formaldehydkondensation; jedoch entstehen nur Produkte mit einem Molekulargewicht von einigen Tausend, höhermolekulare Produkte mit Kugelgestalt konnten nicht erhalten werden, da diese Produkte unlöslich wurden. Ähnlich sind Versuche, linear-makromolekulare Stoffe durch Synthese zu erhalten, verlaufen. Bei der Kondensation von Glykogen mit Dicarbonsäuren werden unter milden Bedingungen Ester vom Molekulargewicht 5000 mit einer Kettenlängenzahl bis zu 350 erhalten, die Fadenmoleküle darstellen. Versucht man jedoch, zu höhermolekularen Produkten zu gelangen, so treten Nebenreaktionen auf, die Verzweigungen unbekannter Art im Molekül herbeiführen. Durch Polymerisationsprozesse lassen sich weit höhermolekulare Produkte als durch Polykondensation erhalten. Bei Polystyrolen, die bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden, wird der Verzweigungsgrad um so größer, bei je höherer Temperatur das Polymerat hergestellt wurde. Es wurde eine große Reihe technisch wichtiger weiterer Polyvinyldeivate untersucht mit dem Ergebnis, daß bei allen diesen Produkten das Viscositätsge setz für Fadenmoleküle nicht gültig ist; die Werte der Viscositätskonstanten dieses Gesetzes nehmen vielmehr mit steigendem Polymerisationsgrad ab. Die definitive Deutung dieses Ergebnisses steht noch aus.

In der Aussprache wurde darauf hingewiesen, daß für die Eigenschaften neben der Größe und Gestalt der Moleküle zweifellos auch die Raumerfüllung maßgebend ist. Hinsichtlich der Differenzen zwischen der makromolekularen und der micellaren Auffassung wurde ausgeführt (Thießen), daß man zu einer Überbrückung gelangen könne, wenn man an den Begriff des Micells im ursprünglichen Sinne als „Kristallit von ultramikroskopischen Dimensionen“ festalte. Es gibt eine Reihe von Stoffen, die an sich nicht makromolekular sind, sich aber zu solchen Kristalliten zusammenfügen; es gibt aber auch Stoffe, die an sich infolge ihres hochmolekularen Baues bereits in den Bereich der kolloiden Abmessungen gehören. Das schließt aber nicht aus, daß sich die

¹⁾ Ausführliche Wiedergabe der Mehrzahl der hier gehaltenen Vorträge vgl. Kunststoffe 30, Juniheft [1940].

letzteren ihrerseits zu Aggregationen zusammenschließen, die dem Begriff des Micells entsprechen. Weiter wurde die Notwendigkeit betont, durch Einführung einer anderen Bezeichnung die Unterscheidung der Begriffe „das Micell“ und „die Micelle“, deren Ähnlichkeit häufig zu Mißverständnissen führt²⁾, zu erleichtern. Auf den Zusammenhang zwischen viscosimetrischer Molekulargewichtsbestimmung und der mechanischen Festigkeit von Filmen wurde aufmerksam gemacht (Weile); die Übereinstimmung geht so weit, daß man das Molekulargewicht z. B. durch die Zerreißfestigkeit ermitteln kann. Nitrocellulose und Chlorkautschuk von ungefähr gleichem Molekulargewicht ergeben gleiche Zerreißfestigkeiten.

Dr. K. Ueberreiter, Berlin-Dahlem: *Betrachtung von Kunstharzen, Kautschuk und ähnlichen Hochpolymeren als „Flüssigkeiten mit fixierter Struktur“³⁾.*

Auf der Volumen-Temperatur-Kurve von Hochpolymeren zeigt sich die gleiche durch Einfrieren bedingte Richtungsänderung, die auch bei Silicatgläsern gefunden wird. Daher werden die Hochpolymeren von manchen Autoren auch als Gläser bezeichnet. Da aber kautschukartige Hochpolymere viele von den niedermolekularen Stoffen stark abweichende Eigenschaften besitzen, wurde auf Grund von Untersuchungen an strukturell verschiedenen aufgebauten makromolekularen Stoffen eine neue Vorstellung über das Einfrieren bei Hochpolymeren entwickelt, die einen Schritt zur Zusammenfassung der bisherigen Theorien bedeutet. Das Problem des Einfrierens wurde von der Zustandserforschung der Flüssigkeiten aus betrachtet.

Da die Einfriertemperatur nach Erreichen einer gewissen Größe der Makrostruktur einen konstanten Wert annimmt und damit zur Stoffeigenschaft wird und da ferner die Lage der Einfriertemperatur als Anhalt für das Maß der Beweglichkeit der Mikroelemente einer Makrostruktur angesehen werden kann, gewinnen Volumenmessungen als Mittel zur Erforschung zahlreicher Einzelfragen (z. B. über die Ursachen der unterschiedlichen Beweglichkeit makromolekularer Systeme, über die Probleme der äußeren und inneren Weichmachung⁴⁾ usw.) große Bedeutung.

Prof. Dr. R. Vieweg, Darmstadt: *Einige Messungen zur physikalischen Technologie der Kunststoffe*.

Es wurden Untersuchungen an einer Schlauchspritzenmaschine durchgeführt, bei denen nicht nur die Temperaturen mit den üblichen Winkelthermometern, die nicht bis an den eigentlichen Stoffstrom heranreichen, bestimmt, sondern Thermoelemente an den maßgebenden Stellen eingebaut wurden. Es ergaben sich Abweichungen um 10—20° bei Spritztemperaturen von 100—120°.

Weiterhin wurden Temperaturmessungen in der Preßform⁵⁾ ausgeführt, die ergaben, daß der Preßvorgang bei Phenol- und Kresolharzen exotherm erfolgt und die im Ober- und Unterstempel durch die Heizung der Presse aufgezwungene Temperatur während des Pressens durch die Reaktionswärme im Innern überschritten wird. Die in der Preßmasse noch gebundene Restwärme stellt ein Maß für den Grad der Aushärtung dar, und damit ergibt sich die Möglichkeit, günstige Bereiche der Verarbeitungstemperaturen genauer als seither abzugrenzen.

Eine weitere Arbeit betraf Druckmessungen in der Spritzform bei der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe, für welche ein praktisch temperaturunabhängiges Widerstandsthermometer besonders entwickelt werden mußte. Die Messungen, die an einer Handspritzmaschine mit einer Scheibenform von 50 mm Dmr. mit zentralem senkrechten Anguß ausgeführt wurden, ergaben, daß in einer solchen Form Drücke von 1000 at und mehr auftreten. Zum Spritzen einer scharfkantigen, in allen Einzelheiten klar durchgebildeten Scheibe aus Polystyrol genügen bei 180—200° aber 250—300 at. Für Acetylcellulose reichen bei 120—150° sogar schon 150—200 at aus. Der niedrige untere Grenzwert schließt aber nicht aus, daß die Anwendung höherer Drücke für die Vergütung des gespritzten Erzeugnisses von Vorteil sein kann.

In der Aussprache beantwortete Vortr. eine Anfrage nach der Anwendungsmöglichkeit von Piezoquarzen für derartige Druckmessungen dahin, daß hierfür in der Düse zu wenig Raum zur Verfügung steht, während die neu entwickelte Meßvorrichtung sich auch überall dort leicht anbringen läßt, wo Piezoquarze viel Rücksicht erfordern. Die Meßempfindlichkeit hängt von der verwendeten Brücke ab, es läßt sich 1% erzielen.

Dipl.-Ing. F. Gottwald, Darmstadt: *Über thermische Kenngrößen von Kunststoffen⁶⁾.*

Thermische Kenngrößen im engeren Sinne, wie spez. Wärme, Temperatur- und Wärmeleitzahl, interessieren bei Kunststoffen vorwiegend bei höheren Temperaturen, da durch sie die Wärmeableitung bei ÜberTemperatur bestimmt wird. Bei den bisher meist üblichen Messungen im stationären Zustand tritt die Schwierigkeit auf, daß sich die Eigenschaften der untersuchten Stoffe durch die Wärmebehandlung während der Messung ändern. Es wurde daher eine Meßanordnung entwickelt, die im nichtstationären Zustand arbeitet und in einem Versuch sowohl die Temperatur-

leitzahl als auch die spez. Wärme von Kunststoffen zu bestimmen gestattet. Das Verfahren liegt gerade für den Gesamtbereich der Kunststoffe günstig. Die Ungenauigkeit, die man ihm entgegenhält, wird mehr als wettgemacht durch die Tatsache, daß bei der Meßzeit von nur wenigen Minuten praktisch keine Änderung des Werkstoffes während der Prüfung stattfindet. Messungen über die Abhängigkeit der spez. Wärme vom Wassergehalt liefern einen beträchtlichen Einfluß erkennen, der bei Typ Z2 und T2 (Wasseraufnahme 3,5 bzw. 4,0%) rd. 20%, für Phenolpreßharz (Wasseraufnahme 1%) rd. 7% und für Typ 11 (Wasseraufnahme 0,5%) etwa 5% Änderung der spez. Wärme hervorrief. Die spez. Wärme des im Kunststoff gebundenen Wassers ergab sich zu 1,3—1,7 cal/g°C; diese Werte liegen wesentlich über dem bei Cellulose⁷⁾ zwischen +5° und +25° gefundenen Wert von etwa 1,1 cal/g°C. Für die Erklärung muß die Annahme, daß die hohe spez. Wärme durch die Absorptionswärme des während des Versuches aufgenommenen Wassers verdeckt werde, wegfallen. Man ist vielmehr zu der Auffassung genötigt, daß das Wasser in verschiedener Form gebunden ist und daß Gruppen zu unterscheiden sind, denen bestimmte Bindungsenergien zukommen und die für jede Temperatur sich in einem Gleichgewicht befinden. Beim Erwärmen überwiegen mehr und mehr die weniger fest gebundenen Gruppen, es muß also Energie zugeführt werden, um Wassermoleküle großer Bindungsenergie frei zu machen. Dies widerspricht der Auffassung anderer Autoren⁸⁾, die annehmen, daß erst vollständig die Stellen mit der größten Bindungsenergie besetzt werden und dann stufenweise die anderen, also kein Gleichgewicht im erwähnten Sinne vorhanden ist. Jedoch kann man sich dann vorstellen, daß die einzelnen Bindungsenergien mit steigender Temperatur kleiner werden, d. h. die Bindung loser wird. Die hierzu erforderliche Energie kann dann die hohe spez. Wärme des Wassers vortäuschen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Messungen jeder Art bei erhöhter Temperatur mit größter Vorsicht vorgegangen werden muß. Die Unsicherheit in den verschiedenen Begleiterscheinungen ist so groß, daß erstens absolute Werte nie genau angegeben werden können und zweitens bei Vergleichsversuchen peinlich auf gleiche Behandlung der Proben geachtet werden muß. Bei technischen Messungen und meist auch im Laboratorium ist es nicht möglich, alle Einflußgrößen so genau zu erfassen, daß eine Angabe der thermischen Werte auf 1—2% noch gesichert ist.

Prof. Dr. W. Röhrs, Berlin: *Flüchtige Bestandteile in gehärteten Preßteilen*.

Als flüchtige Bestandteile, die nach mehr oder minder vollständiger Aushärtung im fertigen Preßteil noch vorhanden sind und aus ihm herausdiffundieren können, kommen Überschüsse der harzbildenden Konstituenten, im wesentlichen sog. freies Phenol in Betracht, wobei es fraglich ist, ob es sich wirklich um Phenol oder ihm ähnliche Phenolalkohole handelt, ferner Ammoniak und gegebenenfalls auch Formaldehyd. Freies Ammoniak zieht die Gefahr einer Metallkorrosion bei eingepreßten Metallteilen nach sich und ist bedenklich bei Behältern für Genuss-, Lebens- und Arzneimittel; ähnliches gilt auch für Phenol.

Eine Untersuchung hatte die schnelle und einfache quantitative Erfassung des Ammoniaks und des freien Phenols zum Ziel, wobei weniger auf absolute Genauigkeit als auf die Gewinnung zusammengehörender Werte von flüchtigem Phenol und Ammoniak Wert gelegt wurde. Der Ammoniakgeruch von Preßteilen aus den üblichen Schnellpreßmassen Typ S verschwindet bei freier Lagerung bald, tritt aber beim Zerkleinern der Preßlinge wieder auf. Die Diffusion ist stark oberflächenabhängig. Die Korngröße der Probe muß daher einheitlich sein; bei den Untersuchungen wurde ein Mahlgut der Körnung 0,1—0,5 mm benutzt. Durch Überleiten von Luft über dieses Material gelang es nicht, das gasförmige Ammoniak in erträglichen Zeiten zu erfassen. Ebensowenig war dies durch Benetzung mit Wasser möglich. Dagegen wird durch einstündiges Erhitzen mit schwach angesäuertem Wasser auf dem siedenden Wasserbad das flüchtige Ammoniak in weniger als 1 h vollständig erfaßt, soweit es noch im Probegut vorhanden ist. Das Ammoniak wurde durch unmittelbare Titration oder durch Abdestillieren bestimmt, das freie Phenol wurde nach dem Verfahren von Koppeschaar titriert.

In den an etwa 20 verschiedenen Industriezeugnissen erhaltenen Ergebnissen tritt ein grundsätzlicher Unterschied zutage zwischen den Phenoplasten auf Resolgrundlage und denen auf Grundlage Novolak + Hexa. Bei der ersten Gruppe war kein Ammoniak festzustellen, jedoch lag der Gehalt an freiem Phenol verhältnismäßig hoch und erreichte Werte bis zu 5 und 6%. Bei der zweiten Gruppe wurden fast durchweg bis zu etwa 0,4% Ammoniak gefunden, aber hier lag der Gehalt an freiem Phenol wiederum sehr niedrig, er betrug im Mittel einiger Zehntel Prozent und erreichte Höchstwerte von 1,6%. Es gibt demnach ammoniakfreie Preßstoffe, aber die Voraussetzung ist, daß kein Hexa zugesetzt ist.

In der Aussprache teilte Vortr. auf Anfrage mit, daß die Diffusionskurven im logarithmischen System keine Geraden ergeben, daß also offenbar keine normale Diffusion aus dem festen Zustand vorliegt. — Es wurde weiter festgestellt, daß es unbefriedigend sei,

²⁾ Vgl. hierzu Kratky, diese Ztschr. 53, 153 [1940], Note 1.

³⁾ Vgl. Z. physik. Chem. Abt. B, 45, 361 [1940]. ⁴⁾ K. Ueberreiter, diese Ztschr. 53, 247 [1940].

⁵⁾ H. Horn, Kunststoffe 29, 297 [1939]. ⁶⁾ R. Vieweg u. F. Gottwald, Kunststoffe 30, 138 [1940].

⁷⁾ Shipley, Campbell u. Maas, Canad. J. Res. 17, 40 [1939].

⁸⁾ A. C. Walker, Bell System techn. J. 18, 228 [1937], u. J. appl. Physics 8, 261 [1937].

dass ammoniakhaltige wie ammoniakfreie Preßmassen zurzeit in gleicher Weise als Typ S bezeichnet werden. Zu diesem Punkte wurde darauf aufmerksam gemacht, daß der Typisierungsausschuss sich bereits mit dieser Frage befaßt habe.

Reg.-Rat Dr. G. Pfestorf, Berlin: *Der Oberflächenwiderstand von Isolierstoffen zwischen konzentrischen kreisförmigen Elektroden.*

Der Oberflächenwiderstand ist in fast allen Prüfvorschriften der verschiedenen Länder in irgendeiner Form aufgenommen. In Deutschland beschränkt man sich darauf, den Widerstand zwischen zwei schneidenförmigen Elektroden von 10 cm Länge in 1 cm Abstand zu messen, in England und Amerika mißt man einen Oberflächenwiderstand zwischen zwei konzentrischen Schutzzringen bei einer Schutzspaltbreite von etwa 5 mm. Bei plattenförmigen Prüfkörpern wird die Rückseite ebenfalls mit einer Elektrode belegt, so daß man mit dieser Anordnung gleichzeitig auch den Durchgangswiderstand messen und daraus den spez. Isolationswiderstand ermitteln kann. Es erschien wünschenswert, an verschiedenen Isolierstoffen den Oberflächenwiderstand zwischen konzentrischen aufgeklebten Ringelektroden und gleichzeitig den Durchgangswiderstand der gleichen Probe zu ermitteln. Bei den Messungen, die bei 100 V Gleichspannung an Preßstoffen verschiedener Sorten und Vorbehandlungen sowie an Glas und Porzellan bei Temperaturen bis zu 100° durchgeführt wurden, ergab sich, daß der Durchgangstrom und der Oberflächenstrom bei allen untersuchten Stoffen in ihrem Verlauf praktisch gleich sind. Z. B. ergibt sich bei Hartgewebe grundsätzlich der gleiche Kurvenverlauf wie bei Typ S, nur daß im letzten Fall der Oberflächenstrom um etwa den Faktor 2 bis 4 niedriger liegt als der reine Durchgangstrom. Bei Hartgewebe, das in Wasser eingelagert worden war, hatte sich der Durchgangstrom in seinem Kurvenverlauf gegenüber den unvorbehandelten Platten nicht geändert, der Oberflächenstrom hatte jedoch durch die Wasserr Lagerung wesentlich zugenommen; erst mit steigender Temperatur fiel er schnell wieder auf den alten Wert, woraus hervorgeht, daß die durch Wasserr Lagerung rein oberflächlich bewirkte Verschlechterung des Oberflächenwiderstandes wieder verschwunden war. Derartige Erscheinungen wurden naturgemäß bei Glas und Porzellan nicht beobachtet. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Schutzspaltbreite ergaben, daß der theoretisch errechnete Kurvenverlauf von keinem untersuchten Isolierstoff erreicht wurde. Aus der Tatsache, daß der Oberflächenwiderstand und der Durchgangswiderstand sowohl in ihrem Kurvenverlauf als auch teilweise in ihren absoluten Beträgen übereinstimmen, ergibt sich, daß die Voraussetzungen für eine Errechnung eines spez. Oberflächenwiderstandes der Isolierstoffe nicht gegeben ist.

Dr. W. Holzmüller, Berlin: *Verlustwinkelmessungen an Kunststoffen bei Hochfrequenz⁸⁾.*

Mit einer neuartigen Brücke wurde an verschiedenen hochpolymeren polaren organischen Körpern eine Anzahl von Verlustwinkel- und DK-Messungen in einem Temperaturbereich von 20–130° bei 10⁶ Hz ausgeführt. Bei allen untersuchten Substanzen zeigte sich eine Zunahme des Verlustwinkels mit steigender Temperatur; diese erreicht jedoch nicht beliebig hohe Werte, sondern bei einer gewissen Temperatur stellt sich ein Maximum ein, und bei weiterer Erwärmung fallen die Werte wieder ab. Die DK steigt im gleichen Temperaturgebiet erheblich an. Messungen an hoch- und niederpolymerem Polyvinylchlorid ließen nur einen geringen Einfluß der Molekülgöße erkennen. Sie lassen vermuten, daß bei hochmolekularen Stoffen im Gegensatz zu einfachen polaren Flüssigkeiten nicht das Molekül als Ganzes für die Entstehung der dielektrischen Verluste verantwortlich ist, sondern daß nur Molekülteile sich in dieser Richtung auswirken. — Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten hat sich die Messung polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln als recht brauchbar erwiesen. Ähnliche Versuche wurden an Festkörpern wiederholt, indem Polyacrylsäuremethylester als polare Substanz mit dem äußerst geringe dielektrische Verluste aufweisenden Polystyrol in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammen polymerisiert wurde. Es ergab sich ein dem Gehalt an Polyacrylsäuremethylester ungefähr proportionaler Anstieg des Verlustwinkels bei Zimmertemperatur. Im ganzen wird durch Beifügung von Polystyrol nicht nur eine Herabsetzung der Verluste, sondern auch eine Verschiebung des Verlustwinkelmaximums zu höheren Temperaturen erzielt.

Für die qualitative Deutung der Entstehung der Verluste wird die Anschauung entwickelt, daß auch im Festkörper das Zusammenwirken von Brownscher Wärmebewegung und der Ausrichtung der Dipole in Feldrichtung eine wesentliche Rolle spielt und daß durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die statistische Verteilung der Dipolachsen verändert wird und die Richtungen, welche besser mit der Feldrichtung übereinstimmen, bevorzugt werden. Da jedoch nur durch kräftige Wärmestöße ein Richtungswechsel möglich ist, wird eine bestimmte Zeit vergehen, bis sich die für die vorhandene Feldstärke charakteristische Verteilung eingestellt hat. Schaltet man das Feld aus, so wird diese gegenüber

dem feldlosen Fall unwahrscheinliche und durch höhere potentielle Energie gekennzeichnete Verteilung zunächst beibehalten. Dem elektrischen Wechselfeld wird also, sobald die Einstellung der wahrscheinlichen Verteilung zeitlich hinter dem Fall zurückbleibt, Energie entzogen, und diese Energie wird in Wärme umgewandelt.

In der Aussprache wird u. a. die Frage aufgeworfen (Thießen), wie sich die Moleküle in einem sich dauernd nach der Richtung ändernden elektrischen Feld verhalten, um daraus eine nähere Charakterisierung des festen Zustandes abzuleiten. Der ideale Stoff für solche Untersuchungen wäre eine gestreckte Kohlenwasserstoffkette, bei der an bestimmten Stellen durch Einführung polarer Gruppen die Elektronenverteilung verzerrt ist. Messungen an Polyester und Polyamiden erscheinen in dieser Richtung aussichtsreich.

Patentanwalt Dr. R. Meldau, Berlin: *Die Feinsmahlung der Komponenten von Preßmassen und die Untersuchung ihrer Feinstruktur.*

Mit einer Schwingmühle, die mit 3 mm Amplitude und einer Frequenz von 1300–1500/min arbeitete und bei der das Feinste durch einen gelinden Luftstrom ausgetragen wurde, wurden Mahlversuche mit Resolen, Aminoplasten, Holzmehl usw. ausgeführt, wobei die Mahlkurven (Mahldauer über der Korngröße) aufgenommen wurden. Es zeigte sich, daß die Mahlung im Anfangsbereich ziemlich gleichmäßig fortschreitet und daß die Kurven erst im Gebiet der feineren Vermahlung etwas auseinandergehen. Mit Aussicht auf Erfolg kann man mit einer Mahldauer von 5–8 h bei einer Korngröße der aufgegebenen Stoffe von 200–1000 µ zu einer Feinstvermahlung gelangen, bei der 95% in der Korngröße bei oder unter 5 µ liegen.

In der Aussprache wurde u. a. auf die Möglichkeit hingewiesen, das Teilchengrößenspektrum in einfacher Weise durch Registrierung der Wärmebewegungen aufzunehmen. Es wurde ferner betont, daß es durch Vermahlung möglich ist, Cellulose auf einen Polymerisationsgrad von 300–400, Polystyrol auf einen solchen von 200 abzubauen.

Dr. H. Roelig, Leverkusen: *Prüfung und Bewertung von synthetischem Gummi.*

Die Elastizität und ihre technische Ausnutzung läßt bei der Bewertung von Bunagummi die zerstörende Werkstoffprüfung zunächst in den Hintergrund treten. Wichtiger ist das Arbeitsvermögen (Energiespeicherung), das entweder geometrisch als Formänderungsrest oder energiemäßig als Dämpfung bestimmt wird. Wird der Formänderungsrest unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so liefert er in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maß für die Thermoplastizität eines Werkstoffes. So ergibt sich z. B., daß oberhalb 70° Naturgummi wesentlich thermoplastischer ist als Perbunan. Die Dämpfung entnimmt man dem (statischen, besser dynamischen) Kraft-Weg-Diagramm, das mechanisch-optisch oder kathodenstrahloskopographisch aufgenommen werden kann. Der Inhalt der Dämpfungs-Schleife in Prozent der maximal aufgenommenen Energie liefert die prozentuale Dämpfung. Die Neigung der Dämpfungsschleife gegen die Wegachse liefert ein Maß für den E-Modul der geprüften Mischung. Die starke Belastungsabhängigkeit des E-Moduls hat zur Folge, daß Angaben über den E-Modul ohne gleichzeitige Angabe der zugehörigen Belastung praktisch nur beschränkt verwendbar sind. E-Modul und Dämpfung sind auch ein gutes Qualitätsmaß der Kälteprüfung. Für die Bewertung der mechanischen Widerstandskraft der Vulkanisate können die zerstörenden Prüfverfahren nicht entbehrt werden. Die Zerreißfestigkeit ergibt im Zusammenhang mit der Alterung ein gutes Maß für den Gebrauchswert von Guummimischungen. Die Standfestigkeit erfaßt die Widerstandsfähigkeit gegen lang dauernde konstante Belastung und gibt gleichzeitig Aufschluß über die Fließgeschwindigkeit der Vulkanisate, die aus dem Dehnungs-Zeit-Diagramm entnommen werden kann. — Unter den physikalischen Eigenschaften von Weichgummi hat die Gasdurchlässigkeit für Reifenschläuche, Membranen, Dichtungen usw. großes praktisches Interesse. In elektrotechnischer Hinsicht interessiert das Hochfrequenzverhalten der Bunasorten, das durch die dielektrischen Eigenschaften dieser Werkstoffe gekennzeichnet ist. Man mißt die DK und den elektrischen Verlustwinkel in Abhängigkeit entweder von der Temperatur oder von der Frequenz der Wechselspannung. Dabei ergeben sich in beiden Fällen charakteristische Maxima des Verlustwinkels, welche für die verschiedenen Bunasorten zur Kennzeichnung herangezogen werden können. — Für die Ableitung elektrostatischer Ladungen in Riemens, Schläuchen usw. sowie für gewisse elektrotechnische Anwendungen haben elektrisch leitfähige Guummimischungen praktische Bedeutung erlangt, die besonders mit Hilfe des halbleitenden Perbunan aufgebaut werden können. Allen Kautschuksorten ist gemeinsam, daß von einem bestimmten Rußgehalt an der spez. Widerstand schnell absinkt, doch ist der Wert, bei dem dieser Abfall beginnt, für die verschiedenen Kautschuksorten unterschiedlich.

In der Aussprache wurde auf die Notwendigkeit verwiesen (Schob), den Begriff des Wirkungsgrades der elastischen Energienutzung klar zu definieren und von ähnlichen Begriffen deutlich zu unterscheiden, damit Übereinstimmung mit den Bestrebungen der Normung erzielt wird.

⁸⁾ Vgl. hierzu Rohde, Wulff u. Schwindt, diese Ztschr. 49, 437 [1930], sowie Wulff u. Schwindt, ebenda 50, 72 [1937].