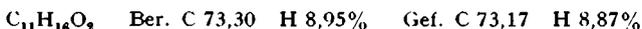


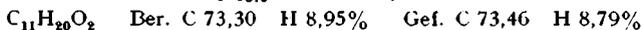
IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 2, Kurve 5.

Durch Oxydation des Diols mit Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in Aceton wurde auf übliche Weise das (9*S*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6), $[\alpha]_D = -50^\circ$ ($c = 0,736$, Feinsprit) erhalten, welches nach Umlösen aus Pentan und Sublimation im Hochvakuum bei 54° schmolz.



3.6. (1*S*, 6*S*, 9*R*)-9-Methyl-trans-dekalindiol-(1,6) (X). Die Fraktionen 57–59 des Chromatogramms A lieferten beim Umkristallisieren aus Äther-Petroläther ein Diol vom Smp. $116\text{--}117^\circ$, $[\alpha]_D = +27^\circ$ ($c = 0,766$, Feinsprit), $k^* = 9,0$. IR.-Absorptionsspektrum in $CHCl_3$: Fig. 2, Kurve 6.

Durch Oxydation von 34 mg Diol mit Chrom(VI)-oxyd-Schwefelsäure in Aceton wurden 32 mg (9*R*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6) (VIII), $[\alpha]_D = +50^\circ$ ($c = 0,565$, Feinsprit) erhalten. Smp. nach Umlösen aus Pentan und Sublimation im Hochvakuum 54° . R.D. ($c = 0,0575$, Methanol): positiver COTTON-Effekt, $[\alpha]_{310} = +510^{13}$.



Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. MANSEK) ausgeführt.

Zusammenfassung

Curvularia falcata (TEHON) BOEDIJN reduziert das (9*S*)-9-Methyl-trans-dekalindion-(1,6) (IV) rasch, sowohl in Stellung 1 als auch in Stellung 6, unter Bildung von Hydroxyketonen V und VI (und Enantiomeres von VI) und von Diol VII. Das (9*R*)-Enantiomere des Eduktes wird langsamer angegriffen, wobei hauptsächlich das Hydroxyketon IX (und Enantiomeres von IX) und das Diol X entstehen.

Die Produkt-Stereospezifizität der mikrobiologischen Reduktion der Carbonyl-Gruppen in Stellung 6 ist geringer als diejenige der Carbonyl-Gruppen in Stellung 1.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹³) Nach Zugabe von Salzsäure wird der COTTON-Effekt viel stärker positiv, indem die Carbonyl-Gruppe in 3-Stellung mit dem negativen COTTON-Effekt katalysiert wird; vgl. dazu C. DJERASSI, L. A. MITSCHER & B. J. MITSCHER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 947 (1959).

204. Die Dauerstandbelastung von Kunststoffgarnen

von Heinrich Biedermann und Ernst Geiger

(19. V. 59)

Bei der Dauerstandbelastung wird die Längenänderung unter konstanter Belastung in Funktion der Zeit geprüft. In der englischen Literatur wird die auftretende Längenänderung mit «Creep» bezeichnet. Wird hingegen ein Material auf eine bestimmte Länge gedehnt und hierbei der zeitliche Verlauf der Spannung gemessen, so prüfen wir das Relaxationsverhalten. Creep und Relaxation werden dargestellt durch die Funktion:

$$\varphi(\gamma, \sigma, t) = 0 \quad (1)$$

$\sigma = \text{konstant}$ ist Creep; $\gamma = \text{konstant}$ ist Relaxation

$\gamma = \text{Dehnung in der Zeit } t \text{ bei der Spannung } \sigma$. Die Dehnung ist das Verhältnis Längenzunahme $l - l_0$ zur ursprünglichen Länge l_0 des unbelasteten Fadens, oder dessen 100facher Wert, der den Angaben in Prozent entspricht, wie er für unsere Auswertung verwendet wird.

Bei Kenntnis der Funktion (1) sind Schlüsse über den Zusammenhaltmechanismus eines hochpolymeren Fadengebildes möglich. Unter der Bedingung, dass für ein Fadengebilde die Funktion (1) in die Form

$$\sigma = \gamma \cdot G(t) \quad (2)$$

gebracht werden kann, wobei $G(t)$ das Integral des Relaxationsspektrums $g(T)$ für die Relaxationszeit T von 0 bis ∞ ist, besteht die Möglichkeit, aus dem Creepverhalten das Relaxationsverhalten zu berechnen. W. KUHN¹⁾ hat hiervon Gebrauch gemacht für Kautschuk. Es hat sich nun gezeigt, dass für Nyloncord und Viscosegarn die Linearität, die zwischen γ und σ durch die Gleichung (2) gefordert wird, nicht gewährleistet ist. Die Berechnung des Relaxationsverhaltens aus dem Creepverhalten ist deshalb nach den bis jetzt abgeleiteten Formeln nicht ohne weiteres möglich. Wir haben nun unsere Messungen bis zum Eintreten des Bruches ausgeführt und haben somit die Bruchlast in Funktion der Zeit ermittelt. Für diese Funktion sind von verschiedenen Autoren^{2) 3) 4)} Formeln abgeleitet worden, welche unseren Messungen gut entsprechen. Die Formeln wurden teilweise auf Grund von theoretischen Überlegungen abgeleitet. Es besteht deshalb die Möglichkeit, gewisse Schlüsse über den Aufbau der hochpolymeren Fadengebilde abzuleiten. Wie COLEMAN³⁾ gezeigt hat, kann aus der Funktion Bruchlast/Bruchzeit die Aktivierungsenergie sowie die Distanz der Bindungszentren ermittelt werden. Wir erhalten hieraus Hinweise über die Art der Bindungen. Um diese Berechnungen vornehmen zu können, ist jedoch in Ergänzung die Temperaturabhängigkeit dieser Funktion zu ermitteln. Wir haben vorläufig die Messungen bei konstanten Temperaturen ausgeführt, um zu ermitteln, welche der vorliegenden Formeln unseren Messungen am besten entspricht. Das Verhalten eines Materials bei Dauerstandbelastung ist in Beziehung zu den Ermüdungserscheinungen, die ein Material unter Belastung erleidet. Bekanntlich werden die Ermüdungsprüfungen an Reifencordgarnen in Ergänzung zu den Festigkeitsprüfungen über diese Materialien vorgenommen, um weitem Einblick in das Verhalten dieser Materialien zu erhalten. Bei diesen Ermüdungsprüfungen werden die Garne einer diskontinuierlichen Belastung ausgesetzt. Bei einzelnen dieser Verfahren werden die Garne in Kautschuk einvulkanisiert⁵⁾. Bei den Belastungen entstehen bei diesen Prüfungen zusätzliche Erwärmungen. Das Festigkeitsverhalten bei diesen Prüfungen ist deshalb noch eine Funktion der Temperatur und der Frequenz der Belastung.

In der vorliegenden Arbeit werden wir uns mit der Belastung f' bei konstanter Temperatur befassen. Gleichung (1) wird zu (3)

$$\gamma = \varphi(f', t), \quad (3)$$

wobei zwischen f' und σ unter der Voraussetzung, dass sich das spezifische Gewicht s nicht ändert, die Beziehung besteht

$$\sigma = f' \cdot s \cdot 900\,000 \cdot 1000 \cdot 981 (1 + \gamma)/T$$

T = Titer in Denier.

¹⁾ W. KUHN, O. KÜNZLE & A. PREISSMANN, *Helv.* **30**, 307 (1947).

²⁾ E. F. PONCELET, *Fracturing of Metals*, 1st ed., 201–227, Cleveland, Ohio, American Society for Metals, 1948; *Verres et Réfractaires* **1949**, 149, 289; **1950**, 158; **1951**, 69. N. W. J. TAYLOR, *J. appl. Physics* **18**, 943 (1947).

³⁾ BERNARD D. COLEMAN, ANDREW G. KNOX & WILLIAM F. McDEVIT, *Textile Research J.* **28**, 393 (1958).

⁴⁾ DERALD A. STUART & ORSON L. ANDERSON, *Amer. Ceramic Soc.* **36**, 420 (1953).

Aus der Belastung f' in kg berechnet sich die Belastung σ' in kg/cm^2 des Ausgangsquerschnittes gemäss

$$\sigma' = f' \cdot 900000 \cdot s/T.$$

Um die Darstellung der Funktion 3 übersichtlich zu gestalten, wurde von der Eigenschaft dieser Funktion, bei konstantem f' im doppeltlogarithmischen Koordinatensystem in den mittleren Dehnungsbereichen annähernd eine Gerade zu ergeben, Gebrauch gemacht. Auf diese Zeit-Dehnungsfunktion wurde bereits von ECKHARDT⁶⁾ 7), welcher Dauerstandprüfungen an Metallen vorgenommen hat, hingewiesen. Bei konstantem f' kann deshalb die Funktion 7) angenähert durch die Formel

$$\log \gamma = m \cdot \log t + \text{konst} \quad (6)$$

wiedergegeben werden. Um zu prüfen, ob m konstant sei, berechnen wir den Differenzenquotient

$$m = \frac{\log \gamma_2 - \log \gamma_1}{\log t_2 - \log t_1} \quad t = \text{Zeit in Sekunden} \quad (7)$$

Für jede Festigkeitsprüfung ist ein Belastungsprogramm festzusetzen.

Wir verweisen auf die üblichen Festigkeitsprüfungen mit Pendelapparat, bei welchem Apparat mit zeitlich konstanter Dehnungszunahme gearbeitet wird, oder dem SCOTT Inclined Plane Tester, sowie auf die Usterapparate, die mit zeitlich konstanter Lastzunahme arbeiten. Bei der Dauerstandbelastung ist das Belastungsprogramm vom Zeitpunkt der Belastung gegeben. Die Belastung ist konstant. Es ist jedoch zu definieren, wie der Übergang von der Belastung null zur Messbelastung erfolgt. Dieser Übergang wurde bei unseren Messungen innerhalb von 15 Sekunden durch Anhängen der Gewichte von Hand unter möglichst gleichmässiger Lastzunahme vorgenommen.

Über Dauerstandbelastungen von Kunststoffgarnen wurden bereits von verschiedenen Autoren Messungen ausgeführt^{8) 9)}. Geprüft wurde Nylongarn von 71 Denier⁹⁾ und Nylongarn von 210 Denier³⁾, demzufolge Garne, die für Textilien verwendet werden. Der Dehnungsverlauf wurde bis zu $\log t = 4$ verfolgt⁹⁾, die Messungen über die Bruchzeit wurden bei gegebener Belastung bis zu $\log t = 5,8$ geführt. Wir haben Messungen an Garnen aus Nylon und Viscose ausgeführt, die zur Reifencordherstellung verwendet werden. Die Dehnungsmessungen erfolgten bis zum Bruch, und die Bruchzeitbestimmungen wurden bis zu $\log t = 7$ vorgenommen. Aus diesen Messungen geht hervor (s. Fig. 1), dass der zeitliche Dehnungsverlauf für diese beiden Materialien ähnlich ist.

Bei den niedrigen Belastungen vermindert sich die zeitliche Dehnungszunahme stetig (Fig. 1). Bei den höheren Belastungen hingegen erfolgt eine zeitlich immer stärkere Dehnungszunahme bis zum Bruch. Dieses Verhalten ist in den Zeitdehnungskurven durch einen Wendepunkt gekennzeichnet. Dieser Verlauf der Zeitdehnungskurven ist durch die visco-elastischen Eigenschaften des Materials bedingt. Bei ge-

⁵⁾ G. QUINTELIER & M. WARZEE, Congrès International de la Recherche Scientifique Appliquée à l'Industrie Textile, Bruxelles 27-29 juin 1955.

⁶⁾ H. ECKHARDT, Dissertation, Aachen 1929.

⁷⁾ Siehe auch O. H. C. MESSNER, Schweizer Archiv 1948, 86, 118, 147 und 182, mit Literaturzusammenstellung über Dauerstandbelastung von Metallen.

⁸⁾ H. A. STUART, Theorie und Molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen, SpringerVerlag 1956, S. 468 und 509.

⁹⁾ EPHRAIM CATSIFF, TURNER ALFREY, JR. & M. T. O'SHAUGHNESSY, Textile Research J. 1953, 808.

ringer Belastung folgt die Dehnung angenähert dem HOOK'schen Gesetz, wohingegen bei den maximalen Belastungen bereits teilweise Fließzustand vorliegt. Bei Anwendung des NEWTON'schen Gesetzes berechnet sich bei Nylongarn bei 10 kg Belastung nach ca. 1500 Sek. Belastungszeit eine Viskosität von $11 \cdot 10^{14}$ Poise und bei Viscosegarn bei 4 kg Belastung nach 20000 Sek. eine Viskosität von $14 \cdot 10^{16}$ Poise.

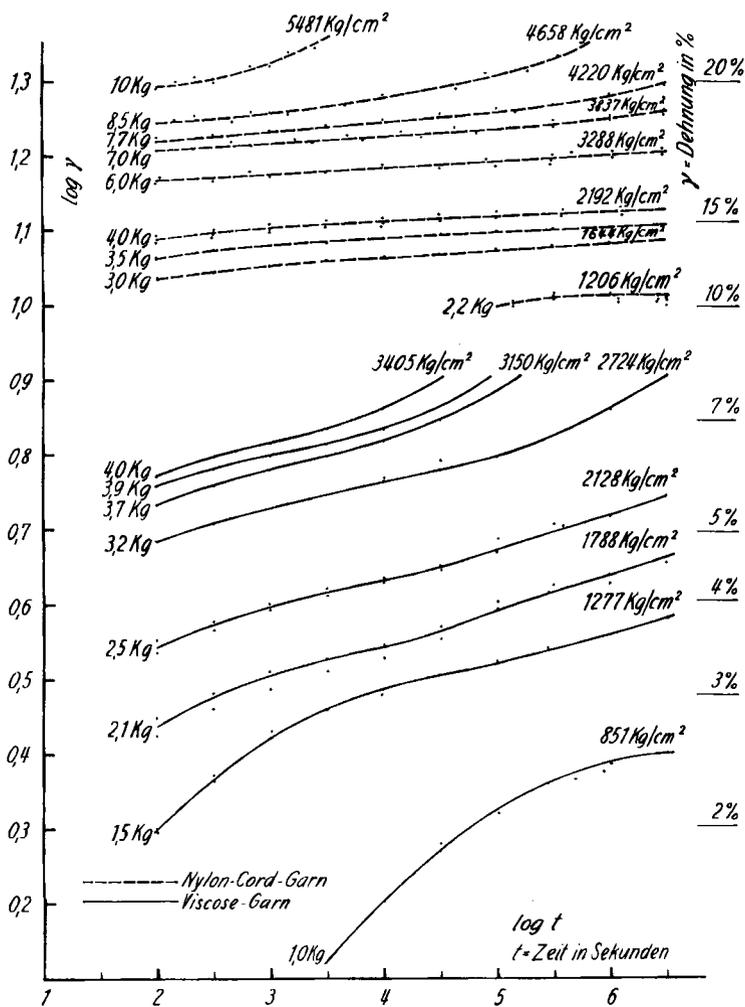


Fig. 1. Dehnungsverlauf bei Dauerbelastung

Für das «Creepverhalten» wurden von verschiedenen Autoren analytische Ausdrücke abgeleitet¹⁰⁾. Wie jedoch STUART¹¹⁾ mitteilt, führen diese Formeln zu keiner genauen Beschreibung des «Creepverhaltens». Hingegen konnte aus den von uns

¹⁰⁾ HALSEY, G. H. J. WHITE & H. EYRING, Textile Research J. 15, 295 (1945).

¹¹⁾ Siehe ³⁾, S. 477.

ausgeführten Messungen zwischen der Bruchzeit t_b und der Bruchlast f'_t folgende Formel (für Stahl gilt dieselbe Beziehung¹²⁾) aufgestellt werden:

$$\log f'_t = b - a \log t_b.$$

Wir haben auf Grund unserer Messungen an Nyloncord und Viscosegarn die Anwendbarkeit dieser Beziehung im Vergleich zu den bereits bestehenden Formeln geprüft durch Berechnung der Restquadrate (Residuals)¹³⁾ der Regressionen zwischen $\log f'_t / \log t_b$; $\log t / \log f$; $\log t / f$; $\log t/f'$; $\log t / 1/f$ und $\log t + \log f/f$.

Tabelle 1. Messresultate

Titer 1872 Nyloncord				Titer 1607 Viscosegarn			
log t	f'	σ'	γ	log t	f'	σ'	γ
7,17	7,0	3837	18,47	6,40	3,2	2724	8,87
6,68	7,5	4111	19,62	6,43	3,2	2724	8,85
6,18	7,7	4220	19,51	5,98	3,4	2894	8,53
6,21	7,8	4275	20,12	5,94	3,4	2894	8,61
5,73	7,9	4330	19,91	5,41	3,5	2979	8,17
5,80	8,0	4385	19,58	6,19	3,5	2979	8,92
5,03	8,1	4439	19,55	5,33	3,6	3065	8,67
4,81	8,5	4658	19,76	5,98	3,6	3065	8,98
4,69	8,6	4713	20,15	5,54	3,7	3150	9,04
4,72	8,7	4768	20,63	5,54	3,7	3150	9,00
4,30	8,8	4823	20,05	4,94	3,8	3235	8,88
4,39	9,0	4933	20,53	4,94	3,8	3235	8,92
3,17	10,0'	5481	21,36	4,56	3,9	3320	9,08
t in Sekunden f' Belastung in kg γ Dehnung in % σ' Anfangsbelastung in kg/cm ²				4,76	3,9	3320	9,04
				4,51	4,0	3405	9,01
				4,59	4,0	3405	9,10
				3,00	4,5	3831	9,01
				2,56	4,5	3831	8,98
				1,78	5,0	4256	9,26
				1,78	5,0	4256	9,26

Tabelle 2. Restquadrate $\Sigma(y - \bar{y})^2 - b^2 \Sigma(x - \bar{x})^2$ in % der $\Sigma(y - \bar{y})^2$

Nr.	Formel		Nyloncord	Viscosegarn
1	$\log f'_b = b - a \log t_b$		3,59	3,79
2	$\log t = A - B \log f$	PONCELET	5,45	4,02
3	$\log t = a - b f$	COLEMAN	6,36	3,12
4	$\log t = a - b f'_t$	COLEMAN	4,50	2,91
5	$\log t = A + B/f$	TAYLOR	6,07	6,13
6	$\log t + \log f = -f \cdot d + K$	STUART & ANDERSON	6,78	3,40
	Anzahl Messungen		13	20

¹²⁾ F. GAROFALO, G. V. SMITH & B. W. ROYLE, Transaction of the ASME, October 1956; H. BÖRRINGER, Melliands Textilber. 12, 373 (1931).

¹³⁾ ARTHUR LINDER, Statistische Methoden, Verlag Birkhäuser, Basel, S. 66; JOHN WISHART & THEOCHARIS METAKIDES, Biometrika 40, 361-369 (1953).

Gesicherte Unterschiede sind vorhanden zwischen den Formeln 4 und 5 (Tab. 2) für die Serie der Viscosegarmessungen. Bei Formel 1 der Tab. 2 ist das Restquadrat für beide Mess-Serien irgend einer der übrigen Formeln nicht gesichert grösser. Diese Formel ist deshalb den übrigen Formeln mindestens gleichwertig. Es sei noch erwähnt, dass bei der Berechnung der Bruchzeit für eine gegebene Bruchlast ein grösserer Standardfehler zu erwarten ist als bei der Berechnung der Bruchlast für eine gegebene Bruchzeit. Die Formel 1 ist deshalb der Gleichung 1' (Tab. 3) vorzuziehen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei den Formeln 2, 3, 5 und 6 die Bruchspannung f in Beziehung zur Bruchzeit gesetzt wird. Infolge der kontinuierlichen Dehnung bis zum Bruch vergrössert sich die Spannung mit zunehmender Belastungszeit.

Tabelle 3. Standardfehler für $\log t = 10$ in %

Nr.	Formel	Nyloncord	Viscosegarn
1	$\log f'_b = b - a \log t_b$	1,30	2,49
1'	$\log t = b' - a' \log f'_b$	2,80	2,50
2	$\log t = A - B \log f$	3,50	2,50
3	$\log t = a - bf$	3,80	2,30
4	$\log t = a - bf'$	3,14	2,20
5	$\log t = A + B/f$	3,70	3,00
6	$\log t + \log f = -f \cdot d + K$	3,70	2,20

Bei Materialien wie Nylon, bei welchen relativ grosse Dehnungen auftreten, ändert sich deshalb die Bruchspannung wesentlich in Funktion der Zeit. Falls wir für eine gegebene Reisszeit die Bruchlast berechnen wollen, wird es deshalb vorteilhafter sein, die Formel 1 anzuwenden. Formel 1 können wir noch in folgender Form schreiben:

$$f'_t = k \cdot f'_x / t_b^a$$

f'_x sei die Bruchlast unter Normbedingungen in g/Denier (nach B.I.S.F.A. eine Reisszeit von 20 Min. oder nach A.S.T.M. Standard 12 Min. Reisszeit).

	Nyloncord		Viscosegarn	
Reisszeit	12'	20'	12'	20'
k	1,092	1,116	1,099	1,121
a	0,0352		0,0381	

Da die Koeffizienten k und a wenig verschieden sind, ist der prozentuale Abfall der Bruchlast mit der Zeit für Nyloncord und Viscosegarn nicht wesentlich verschieden. Für angenäherte Rechnungen kann deshalb für ein gegebenes t_b der Faktor k/t_b^a für diese Textilien als konstant betrachtet werden. Für die Bruchlast, bestimmt bei Normbedingung, wird für $\log t = 7$ dieser Faktor bei Nyloncord 0,63 und bei Viscosegarn 0,606. Es sei noch erwähnt, dass die Formeln von PONCELET, TAYLOR und STUART & ANDERSON für isotrope Materialien, wie es die Gläser sind, abgeleitet wurden, wohingegen COLEMAN anisotrope Materialien voraussetzte, wie diese in Textilfasern vorliegen. In Übereinstimmung mit Formeln älterer Autoren¹⁴⁾ haben STUART & ANDERSON⁴⁾ eine Beziehung zwischen Bruchspannung und Bruch-

¹⁴⁾ A. A. GRIFFITH, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **221**, 163 (1920). Siehe auch ⁸⁾, S. 189-194.

zeit abgeleitet, die zu einem Grenzwert führt für die Bruchspannung bei unendlicher Zeit. Diese Formel

$$\ln t = \ln \ln \frac{x_0}{x_0 - c} - \ln \frac{c}{2} - \ln B$$

x_0 ist proportional der Spannung f

genügt unseren Messungen nicht. Es ist damit noch nicht bewiesen, dass ein solcher Grenzwert überhaupt nicht vorhanden ist. Bevor jedoch Messungen in noch größeren Zeitintervallen vorliegen, wäre die Anwendung von Formel 1, Tabelle 2, auf das Intervall $\log t = 1$ bzw. $\log t = 8$ zu beschränken.

Prüfbedingungen: Die Prüfung erfolgte bei 21° und bei 65% Feuchtigkeit. Geprüft wurde ein Nyloncord von 1872 Denier mit Zwirn S 486/2 Z 488 und ein Viscosegarn von 1607 Denier mit Zwirn Z 100. Die Garne wurden an hartverchromten Bolzen von 25 mm Durchmesser aufgehängt (siehe Fig. 2). Die ursprüngliche Länge von 1 m wurde mit Vorspanngewicht von 100 g bestimmt. Die Längenänderung wurde mittels aufgeklebter Marken mit einem WILD-Nivellierinstrument im Vergleich zu einem Metallmaßstab auf $\frac{1}{10}$ mm festgestellt.

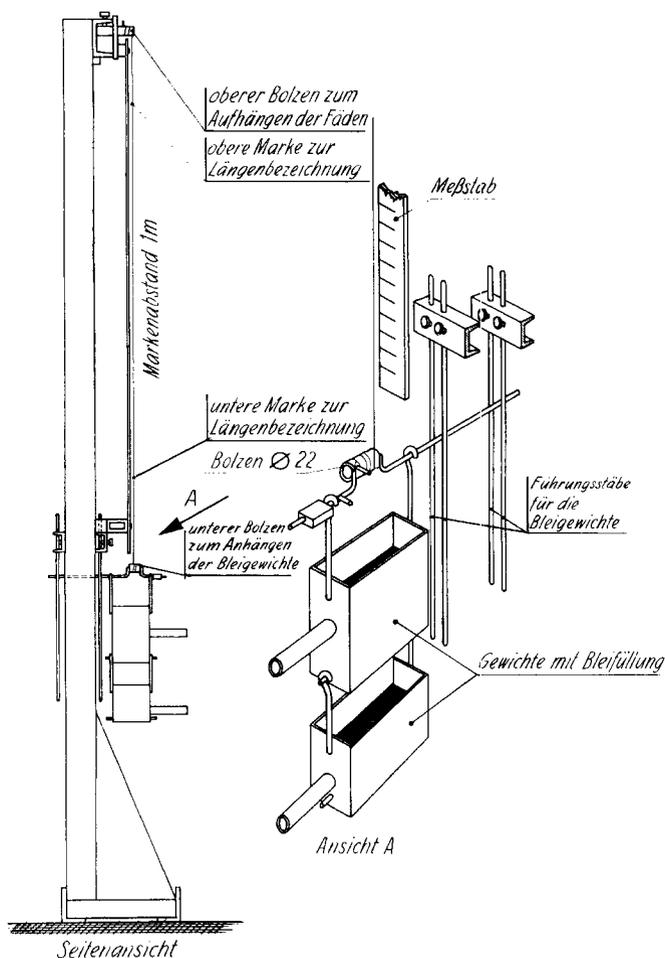


Fig. 2. Gestell und Aufhängevorrichtung für Standfestigkeitsbestimmungen

Zusammenfassung

1. An Viscosegarn und Nyloncord wurde der zeitliche Dehnungsverlauf unter konstanter Belastung bis zum Bruch geprüft. Es wurde festgestellt, dass die Funktion Zeit/Dehnung für Viscosegarn und Nyloncord ähnlich ist.

2. Der Zusammenhang von Bruchlast und Bruchzeit kann am besten durch die folgende Gleichung

$$\log f'_t = b - a \log t_b$$

wiedergegeben werden.

Chem. Laboratorium der STECKBORN KUNSTSEIDE AG.

205. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

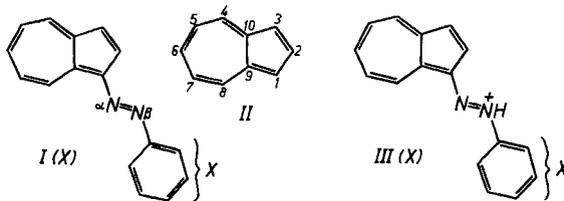
Teil V¹⁾: Über den Einfluss von Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Phenyl-azo-azulens, ein Beitrag zur Kenntnis der PLATTNER'schen Verschiebungsregel

von F. Gerson und E. Heilbronner

(29. VII. 59)

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, mittels der im Teil IV¹⁾ berechneten MO-theoretischen Grössen die experimentellen Daten der Teile I²⁾, II³⁾ und III⁴⁾ qualitativ zu deuten. Im Vordergrund des Interesses stehen:

1. Das Verhalten der langwelligsten Bande I des Phenyl-azo-azulens I(H) unter dem Einfluss von Substituenten X des Benzol-Kerns (vgl. Fig. 1 und Tab. 1).



2. Die durch Substituenten des Benzol-Kerns bedingte Abhängigkeit des Umfangs der bathochromen Verschiebung, welche die intensive Bande II bei der Protonisierung der Azo-Gruppe erleidet (vgl. Fig. 1 und Tab. 2).

¹⁾ Teil IV: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 2332 (1958).

²⁾ Teil I: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

³⁾ Teil II: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1463 (1958).

⁴⁾ Teil III: F. GERSON, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1482 (1958).