

L. WIESNER, Hannover: Elementaranalyse durch radiometrische Absorptionsmessung; einige Fortschritte und zukünftige Möglichkeiten.

In der radiometrischen Elementaranalyse können nur bei Meßanordnungen, die mit konstanter Flächendichte arbeiten, auch für Substanzen mit sehr verschiedener Dichte immer dieselben Eichkurven verwendet werden. Wegen seiner geringen Totzeit und der besseren Konstanz der Betriebsbedingungen ist der Methan-Durchflußzähler dem Geiger-Müller-Zählrohr überlegen. Bei Verwendung verschiedener Strahlenquellen (<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>3</sup>H, <sup>109</sup>Cd) können wenigstens drei Elemente sehr verschiedenen Atomgewichtes, wie H, S, Pb, in einer Probe bestimmt werden. Es können z. B. H, S und Blei nebeneinander in organischen Substanzen bestimmt werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten der radiometrischen Absorptionsanalyse lassen sich durch Verwendung eines Proportionalzählers in Verbindung mit Impulshöhenanalysatoren noch wesentlich erweitern. Das wird am Beispiel von Eichkurven für die Bestimmung von Chlor und Brom in der gleichen Probe gezeigt. Die Bestimmung von mehr als fünf Elementen gleichzeitig dürfte wegen der bei der Auswertung auftretenden Schwierigkeiten nicht möglich sein.

H. GAMSJAEGER und E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Leoben, Österreich: Mikronachweis von Fluorid in schwerlöslichen Verbindungen durch Verflüchtigung als Chromylfluorid oder Siliciumtetrafluorid.

In wasserunlöslichen Proben, wie Calciumfluorid und Natriumaluminiumfluorid, wird das Fluorid durch Verflüchtigung als Chromylfluorid aus einem Mikroplatintiegel durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chromsäure nachgewiesen. Auf dem Mikroplatintiegel befindet sich ein Stück Filtrerpapier, das mit NaOH getränkt ist. Das Chromylfluorid wird durch NaOH zu Chromat hydrolysiert, das nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch die blaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazid nachgewiesen wird. Dieser Test ist zum Nachweis von Milligramm-Mengen Fluorid geeignet.

Einen sehr viel empfindlicheren Nachweis ermöglicht die Verflüchtigung als Siliciumtetrafluorid. Der Mikrotiegel wird mit Papier bedeckt, das mit einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung befeuchtet ist. Das  $\text{SiF}_4$  wird zu HF hydrolysiert, das durch eine Farbreaktion mit Kakothelin und Fe(II) – Faränderung von Gelb nach Violett – nachgewiesen wird. Noch 5  $\mu\text{g F}^-$  können in einer 10 mg-Probe nachgewiesen werden.

[VB 524]

## IUPAC-Symposium über Makromolekulare Chemie

Montreal/Canada, 27. Juli bis 1. August 1961

Aus den Vorträgen:

P. E. BLATTZ, Dallas, Texas (USA): Neue Polyelektrolyte: Synthese und vorläufige Charakterisierung.

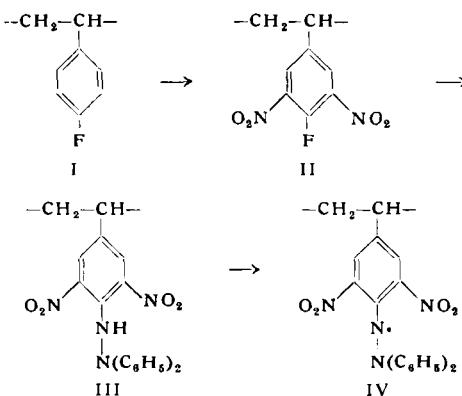
Methacrylsäurechlorid wurde in einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan und Benzol unter strengem Wasserausschluß polymerisiert, wobei Azobisisobutyronitril zur Auslösung der Reaktion diente. Die ganze Reaktion verlief in einer trocknen Stickstoffatmosphäre. Feste Aminosäuren wurden zum Polymethacrylsäurechlorid hinzugegeben. Die unlöslichen Polyelektrolyte, die dabei entstanden, wurden abgetrennt und in ausgesuchten Lösungsmitteln gereinigt. Auf diese Weise wurden Derivate des  $\beta$ -Alanins, des Glycins, der p-Aminobenzoësäure und der Sulfanilsäure hergestellt. Die Isolierung des Sulfanilsäure-Polymeren geschah als Natriumsalz.

Die Einhaltung der Reaktionsbedingungen unter striktem Feuchtigkeitsausschluß ist von besonderer Bedeutung, da Anwesenheit von Wasser zur Ausbildung von Anhydrid-Gruppen führt (diese entstehen leichter als freie Carboxyl-Gruppen). Die Anhydrid-Gruppen zeigen einen hohen Grad an Stabilität und sind wenig reaktionsfähig.

Die hergestellten Polyelektrolyte wurden im sauren und basischen Medium hydrolysiert. Sie zeigten große Beständigkeit, die in der Reihenfolge Glycin, p-Aminobenzoësäure, Sulfanilsäure zunimmt. Elementaranalyse, Verseifbarkeit, Infrarotspektren und Titration führten zu einer vorläufigen qualitativen Beschreibung ihrer Struktur.

D. DIETRICH BRAUN, I. LOFLUND und HANNS FISCHER, Darmstadt: Stabile makromolekulare Stickstoffradikale.

Das durch Nitrierung von 4-fluorostyrol (I) erhaltene Poly-3,5-dinitro-4-fluorostyrol (II) reagiert glatt mit Diphenylhydrazin zu III, welches durch Oxydation in das dunkelviolette, stabile Stickstoffradikal (Hydrazyl) (IV) übergeht.



Die Struktur von IV wurde durch Vergleich der Absorptions- und der EPR-Spektren von IV mit denen geeigneter Modellsubstanzen bewiesen. Chemisch gleicht IV niedrigmolekularen Stick-

stoffradikalen wie Diphenylpicrylhydrazyl: Es oxydiert sehr schnell Hydrochinon oder Ascorbinsäure zu Chinon bzw. Dehydroascorbinsäure und wirkt als typischer Inhibitor der Styrol-Polymerisation. III ist dagegen nicht in der Lage, die Styrol-Polymerisation zu inhibieren.

J. W. BREITENBACH und Ch. SRNA, Wien: Elektrochemische Initiierung der Polymerisation.

Nach einer Übersicht über bekannte Untersuchungen der Polymerisation – initiiert durch Elektrolyse – wurde die Möglichkeit der Initiierung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen durch Entladung entspr. Ionen an indifferenten Elektroden besprochen. Ganz allgemein wird bei diesen Vorgängen ein freier Radikalmechanismus angenommen. Gegenstand der Arbeit war das Studium der Copolymerisationsmethode. Es konnte gezeigt werden, daß der Reaktionsmechanismus von der Art der Ionen bei der elektrolytischen Entladung und von dem Monomeren abhängig ist.

Bei der Entladung von Tetraalkylammonium-Ionen an der Kathode in Gegenwart von Acrylnitril gibt es eine anionische Polymerisation des Monomeren. Kationische Prozesse werden initiiert in einer Lösung von Styrol und Nitrobenzol durch die anodische Entladung von  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$ -Ionen. Freie Radikalecopolymerisation des Acrylnitrils und des Methylmethacrylates wird initiiert bei der Entladung von Acetat-Ionen in Acetanhydrid-Lösung.

Unter entspr. Bedingungen verlaufen die drei Mechanismen gleichzeitig im selben System. Dies konnte in einem System Acrylnitril-Styrol durch Aufteilung der Elektrolytzelle in durch Diaphragmen abgetrennte Kammern gezeigt werden.

R. D. BURKHARDT und N. L. ZUTTY, Charleston, W. Virginia (USA): Mischpolymerisationsstudien. II. Die Wirkung hoher Drucke auf die Reaktionsparameter  $r_1$ ,  $r_2$  usw.

Die durch Radikale in Lösung (Toluol) ausgelösten Mischpolymerisationen der beiden Systeme Styrol-Acrylnitril und Methylmethacrylat-Acrylnitril wurden zwischen 1 und 1000 atm untersucht und die Reaktionsparameter  $r$  bestimmt. Die nach

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad \text{bzw. } r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

zu ermittelnden relativen Q- und e-Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß Q und e für Styrol druckunabhängig sind. Während die Q-Werte für Acrylnitril und Methylmethacrylat über das gesamte Druckgebiet praktisch konstant blieben, ändern sich die e-Werte beider Verbindungen in charakteristischer Weise: mit steigendem Druck nähern sich die e-Werte der beiden Verbindungen untereinander und gleichzeitig dem e-Wert des Styrols.

L. C. CASE und C. C. TODD, Lafayette, Ind. (USA): Poly-(perfluoralkyl)-oxetane, eine neue Klasse stabiler Polymerer.

Die Darstellung und Polymerisation zweier Perfluoralkyl-oxetane wird beschrieben. Das 2-Heptafluor-propyloxetan wird durch Ringschluß aus Heptafluor-1,3-hexandiol gebildet, das 3-Äthyl-3-nonafluorbutyloxetan entsteht in einer Reihe von Reaktionsschritten aus Diäthyl-äthylmalonat und Perfluor-butylchlorid.

Die Oxetane werden in Methylchlorid in Lösung polymerisiert, als Katalysator dient Bortrifluorid. Beide Polymere sind viscose Öle. Die Oxetan-Polymeren wurden in Form dünner Filme der Luft bei 150 °C ausgesetzt. Unter den gleichen Bedingungen wird das Verhalten von Polyäthylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytrimethylenoxyd, Poly-3,3-dimethyloxetan und „Teracol 30“ geprüft. Das 2-Perfluorpropyl-polyoxetan ist stabiler als alle untersuchten nicht fluorinierten Polyäthylen. Das 3-Äthyl-3-perfluorbutyl-polyoxetan ist nach anfänglichem hohem Gewichtsverlust, der auf Unreinheiten zurückzuführen ist, das stabilste der geprüften Polymeren.

C. S. H. CHEN, Stamford, Conn. (USA): Strahlungsinitiierte Polymerisation bei tiefen Temperaturen.

Die Tieftemperaturpolymerisation von Styrol und 2,4-Dimethylstyrol wurden in kristallinem festem und in flüssigem Zustand sowie in Lösung ausgeführt. Wird nur die Temperatur variiert, so ergibt sich bei tieferer Temperatur ein kationischer, bei höherer Temperatur ein radikalischer Mechanismus. Bei einer dazwischenliegenden Übergangstemperatur sind kationischer und radikalischer Mechanismus gleichzeitig vorhanden. Die Übergangstemperaturen sind je nach Monomer verschieden; Monomere mit günstiger Elektronenstruktur für kationische Polymerisationen haben höhere Übergangstemperaturen. Während z. B. die Styrolpolymerisation zwischen -80 ° und 0 °C vom kationischen zum radikalischen Mechanismus übergeht, polymerisiert 2,4-Dimethylstyrol im gleichen Temperaturbereich noch rein kationisch. Allgemein gilt, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht mit der Temperatur im kationischen Bereich ab-, im radikalischen Bereich zunehmen. In der Umgebung des Schmelzpunktes treten zusätzliche Effekte auf; die Systeme sind hier heterogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit strebt einem Maximum am Schmelzpunkt zu und fällt direkt oberhalb stark ab.

L. A. DICKINSON, Quebec (Canada): Neue Elastomere, abgeleitet aus den Copolymeren von Tetrahydrofuran und Propylenoxyd.

Die Homopolymeren des Tetrahydrofurans, die Polytetramethylglykole, können unter Kettenverlängerung in Polyurethan-Elastomere überführt werden. Da bei diesen Stoffen, obgleich sie einen niedrigen Erstarrungspunkt aufweisen, sich eine Verhärtung in der Kälte nachteilig bemerkbar macht, wurden Copolymeren aus Tetrahydrofuran und Propylenoxyd als Elastomerenmaterial untersucht. Die Herstellung der Copolymeren gelang mit Bortrifluorid-ätherat als Polymerisationsbeschleuniger. Die als gießfähige Elastomere hergestellten Copolymeren mit einem Anteil von 50, 66, 75, 80 und 85 % Tetrahydrofuran, zeigten in ihrer Viscosität keinen signifikanten Anstieg solange der Anteil des Tetrahydrofurans unter 75 % lag. Dies zeigte, daß jede Zweig-Methylgruppe im Durchschnitt 13 Atome in der Polymerkette abschirmt. Die mechanische Untersuchung der Elastomeren ergab, daß die Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Propylenoxyd zu einem Material mit niedrigem Erstarrungspunkt und besseren physikalischen Eigenschaften führt, als sie bei der Homopolymerisation von Propylenoxyd anfallen. Die elastischen Eigenschaften eines kettenverlängerten Diols hängen ab vom Grad der Vernetzung und von Fehlstellen im Netzwerk, die durch Gegenwart monofunktioneller Strukturen im copolymeren Diol hervorgerufen werden.

H. N. FRIEDLANDER, Whiting, Ind. (USA): Kinetik der durch Radikale ausgelösten Äthylen-Polymerisation.

Durch die Entwicklung von Peroxydicarbonat-Katalysatoren wurde es möglich, die durch freie Radikale ausgelöste Äthylen-Polymerisation unter milden Bedingungen zu studieren. In tert.-Butanol zerfällt Diäthyl-peroxydicarbonat bereits bei 60 °C in einer monomolekularen Reaktion mit der Aktivierungsenergie von

$O$   
33 kcal/Mol in zwei Radikale  $C_2H_5O-O-$ , die z. T. als Endgruppen ins Polyäthylen eingebaut werden. Die Zerfalls geschwindigkeit des Peroxydicarbonats,  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ , ist dabei unabhängig von der Gegenwart polymerisierenden Äthylens.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch Messung der Druckänderung des Äthylens bestimmt werden. Da jedoch die Konzentration des Äthylens in tert.-Butanol als Funktion des Drucks nicht genügend genau bekannt ist, war es besser, die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Isolieren des Polymerisats zu ermitteln. Es zeigte sich, daß das Molekulargewicht des Polymerisats unabhängig von der Peroxydicarbonat-Konzentration ist und nur wenig mit der Dauer der Polymerisation anstieg. Die Ergebnisse lassen sich mit einem Radikal-Mechanismus beschreiben.

J. FURUKAWA und T. SAEGUSA, Kyoto (Japan): Polymerisation heterocyclischer oder ungesättigter Verbindungen.

Aldehyde und sauerstoffhaltige Ringverbindungen einschließlich Alkylenoxyde, Oxetan, Tetrahydrofuran und cyclische Acetale lassen sich anionoid oder kationoid polymerisieren. Die Polymerisation verläuft über einen sog. Ringspaltungs-Mechanismus (Spaltung am Sauerstoff). Bei der Polymerisation von Acetaldehyd in Gegenwart eines kationischen Beschleunigers bilden sich ataktische Polymere, während mit anionischen Beschleunigern isotaktische Polymere anfallen. Bei einer bestimmten Mischung aus kationischen und anionischen Beschleunigern ergibt sich ein Stereoblock-Copolymer, das aus isotaktischen und ataktischen Einheiten aufgebaut ist. Mit bestimmten metallorganischen Verbindungen und Metallalkoxyden können Aldehyde und Olefin-oxide polymerisiert werden. In beiden Fällen haben Wasser, Alkohole, andere organische Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, Äther, Amine und Ketone einen entscheidenden Einfluß auf die Aktivität und die Stereoselktivität des Beschleunigers. Zur Polymerisation von Diketen wurde Quecksilberchlorid als Beschleuniger verwendet.

M. GODSAY, G. HARPELL und K. E. RUSSELL, Kingston, Ont. (Canada): Die Beeinflussung der Styrol-Polymerisation durch Phenole.

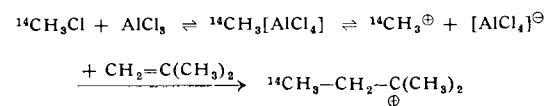
Einige einfache Phenole ändern in Konzentrationen bis zu 0,7 molar Polymerisationsgrad und -geschwindigkeit kaum, aber mit 1-Naphthol oder 4-Methoxyphenol (und natürlich mit den bekannten Retardern wie t-Butylcatechol) tritt eine erhebliche Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades auf. Versuche mit deuterierten und methylierten Phenolen zeigen, daß Polystyrol-Radikale der OH-Gruppe der Phenole ein H-Atom entreißen. Polare Effekte beim Ablöseprozeß des H-Atoms sind dabei relativ klein und sterische Faktoren fallen nur dann ins Gewicht, wenn zwei tert.-Butylgruppen in o-Stellung zur OH-Gruppe stehen.

K. J. IVIN, Leeds (England): Einige neuere Probleme in der Thermodynamik und Reversibilität bei der Additionspolymerisation.

Die Polymerisation eines Monomeren zu einem Hochpolymeren nach dem Additionsmechanismus wird begrenzt durch eine Höchsttemperatur (Ceiling-Temp.). Versuche, eine Polymerisation zu erreichen, sind dann ebenso zwecklos wie etwa der Versuch, eine Flüssigkeit oberhalb ihres Schmelzpunktes einzufrieren. Im Bereich der Höchsttemperatur ist die Änderung der freien Energie gleich null, so daß diese Temperatur dem Verhältnis von Enthalpie- zu Entropieänderung entspricht. Durch ihren Einfluß auf die Entropie können zwei Faktoren die Höchsttemperatur erhöhen: Heraufsetzung der Monomerkonzentration oder des Druckes. Die Möglichkeiten, durch Anwendung von Druck bisher nicht polymerisierbare Monomere zu polymerisieren, wurden diskutiert. Weiterhin wurde der Temperatureinfluß auf die Copolymerzusammensetzung für den Fall diskutiert, daß das eine Monomere bei seiner Homopolymerisation im Bereich seiner Höchsttemperatur ist. Bestimmte Wachstumsschritte, in denen dieses Monomere auftritt, werden dann reversibel sein, was eine offensichtliche Verminderung der Reaktivität nach sich zieht.

J. P. KENNEDY und R. M. THOMAS, Linden, N. J. (USA): Grundtatsachen der kationischen Polymerisation.

Bei der Tieftemperaturpolymerisation von Isobutylen in Aluminiumchlorid-Methylchlorid (bzw. Äthylenchlorid, Vinylchlorid, Methylchlorid)-Lösungen konnte ein starker Einfluß der Monomerkonzentration und der Temperatur auf das Molekulargewicht (MG) des Polymeren nachgewiesen werden. Während z. B. für Methylchlorid-Lösungen bei -35 °C das MG mit zunehmender Monomerkonzentration ansteigt, fällt es bei -55 °C und -78 °C mit zunehmender Monomerkonzentration ab; bei -42 °C, der sog. Inversionstemperatur  $T_i$ , ist das MG von der Monomerkonzentration unabhängig. Die Untersuchungen mit  $^{14}\text{C}$ -Methylchlorid als Lösungsmittel ergaben, daß um so mehr  $^{14}\text{C}$  in das Polymerat eingebaut wird, je tiefer die Polymerisationstemperatur gehalten wird und je kleiner die Monomerkonzentration ist. Für die Initiation der Polymerisation wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



**S. M. KHANNA, M. LEVY und M. SZWARC**, Syracuse, N.Y. (USA): Untersuchungen über Anthracen-„living“ Polystyrol-Komplexe. „Schlafende (dormant) Polymere“.

Spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß durch Zugabe von Anthracen zu einer Lösung „living“ Polystyrols ( $\lambda_{\max} = 3400 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 1,4$ ) ein 1:1-Komplex ( $\lambda_{\max} = 4400 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 2,7$ ) gebildet wird. Dasselbe Komplex-Spektrum wird beobachtet, wenn man Styrol mit Anthracen<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup> polymerisiert, während die durch Anthracen<sup>-</sup>-2 Na<sup>+</sup> ausgelöste Styrol-Polymerisation freies „living“ Polystyrol und den 1:1-Komplex in äquimolekularen Mengen liefert.

Fügt man zu einer 1:1-Komplex-Lösung Styrol hinzu, so wird eine Polymerisation ausgelöst. Da durch diese Reaktion weder die Intensität des Maximums bei 4400 Å verändert, noch eine Absorption im Gebiet um 3400 Å beobachtet wird, scheint es, als ob keine Umwandlung des Komplexes in freies Anthracen und freies „living“ Polystyrol stattfände. Die Kinetik der Polymerisation jedoch zeigt, daß die Polymerisation als Reaktion zwischen den monomeren Styrolmolekülen und den im Gleichgewicht mit dem Komplex vorliegenden, freien „living“ Polystyrolmolekülen stattfindet. Die bisherigen Ergebnisse gestatten es noch nicht, die Struktur des 1:1-Komplexes anzugeben.

**M. LITT**, Morristown, N.J. (USA): Der Einfluß ungleicher Durchmischung auf die Molekulargewichtsverteilung bei Polymerisationen.

Berzugnehmend auf experimentelle Ergebnisse der anionischen Polymerisation (Szwarc, Wenger), bei denen kein Kettenabbruch und keine Übertragung auftritt, wird eine Erklärung für die nicht theoretische Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n = 1,0$ ) angestrebt. Von den beiden möglichen Einflüssen: langsame Initiierung und ungleichmäßige Durchmischung ist letzterer wahrscheinlich von weit größerer Bedeutung.

Auf der Grundlage einer laminaren Strömungsmischungs-Hypothese wird ein  $M_w/M_n$ -Verhältnis von ca. 2 abgeleitet für kleine Monomer/Initiatorbrüche. Dieser Wert nimmt langsam ab und nähert sich einer Poisson-Verteilung bei größeren Monomer/Initiatorverhältnissen. Die Theorie wird mit der Schulz-Figini-Theorie verglichen, und es wird gefunden, daß in der anionischen Styrol-Polymerisation die neue Theorie vernünftigere Erklärungen für auftretende Differenzen gibt.

**G. MANEKKE**, Berlin-Dahlem: Reaktionsfähige Polymere und ihre Verwendung zur Herstellung von Antikörper- und Enzymharzen.

Es wurden Hochpolymere beschrieben, die als chemisch reaktionsfähige Trägersubstanzen verwendet werden können. Ihre Synthese, die Untersuchungen über ihren Aufbau und ihre Reaktionsfähigkeit mit Eiweiß im wäßrigen Medium wurden beschrieben. Nitrierte Copolymerivate der Methacrylsäure und des Methacrylsäure-m-fluoranilids wurden besonders eingehend behandelt. Diese Copolymerivate vermögen große Mengen Eiweiß zu binden. Durch Umsetzung mit Enzymen und Antikörpern konnten Enzym- und Antikörperharze hergestellt werden, deren spezifische Aktivität erhalten blieb. Mit Hilfe dieses reaktionsfähigen Copolymerats wurde mit L-Ephedrin ein optisch aktives Polymeres synthetisiert, an dem teilweise eine Racematspaltung möglich war.

**L. MARKER, O. J. SWEETING und J. G. WEPSIC**, New Haven, Conn. (USA): Kinetik der Vinylidenechlorid-Polymerisation.

Die Emulsionspolymerisation von Vinylidenechlorid mit Ammonium-persulfat und Natrium-metabisulfit als Katalysatoren und Natrium-laurylsulfat als Emulgator wurde kinetisch untersucht. Hierbei ließen sich drei Stadien der Reaktion unterscheiden: im 1. Abschnitt der Reaktion verläuft die normale Emulsionspolymerisation mit einer Reaktionsgeschwindigkeit (RG), die der Potenz 0,6 sowohl der Katalysator- als auch der Emulgatorkonzentration proportional ist; im 2. Abschnitt ging die RG auf weniger als die Hälfte derjenigen des 1. Abschnittes zurück; im 3. Abschnitt war die RG direkt proportional der Katalysator-Konzentration und unabhängig von der Emulgatorkonzentration. (Der 2. Abschnitt der Reaktion fehlt, wenn man bei sehr hohen Emulgatorkonzentrationen arbeitete.) Eine Untersuchung der Abhängigkeit der RG von der Rührgeschwindigkeit zeigte nun, daß die starke Abnahme der RG im 2. Reaktionsabschnitt wahrscheinlich auf der erniedrigten Diffusionsgeschwindigkeit der Monomeren-Tröpfchen beruht, während der Anstieg der RG im 3. Abschnitt durch einen Monomeren-Transfer bei der Begegnung zwischen einem polymeren Teilchen und einem Monomeren-Tröpfchen hervorgerufen wird.

Ähnliche kinetische Effekte ließen sich bei der Mischpolymerisation von Vinylidenechlorid und Acrylnitril bei großem Vinyliden-

chlorid-Überschuß beobachten. Nachdem 15 % der theoretischen Polymerenmenge gebildet waren, fiel die RG stark ab. Unabhängig vom Verhältnis der Monomeren nahm im 2. Reaktionsabschnitt der Gehalt an Acrylnitril im Polymeren immer mehr zu, während er im 3. Abschnitt der Reaktion wieder abnahm. War Acrylnitril dagegen im Überschuß vorhanden, so trat der 2. Reaktionsabschnitt nicht auf, und die Zusammensetzung des Polymeren variierte monoton mit dem Umsatz.

**J. MERCIER und G. SMETS**, Löwen (Belgien): Copolymerisation von Acrylsäureanhydrid.

Die Struktur von Polyacrylsäureanhydrid hängt von den Polymerisationsbedingungen ab. Es wurden diskutiert: zwei Polymere (isotaktisch und syndiotaktisch) mit Sechsringen, eine weniger bedeutende Struktur mit einem Fünfring und ein Produkt mit ungesättigter Acrylseitengruppe. In Abhängigkeit von der Monomerkonzentration wurden die Rolle von Cyclisierungs- und Wachstumsreaktion untersucht. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zwischen beiden Reaktionen wird ein Wert von 0,17 bei 35 °C in Cyclohexanon gefunden. Obwohl die Cyclisierung sterisch begünstigt erscheint, hat sie eine um 2,4 kcal höhere Aktivierungsenergie. Völlige Cyclisierung konnte nicht erreicht werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Initiator und Monomerkonzentration wurde kinetisch untersucht. Im Bereich kleiner Werte ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Monomerkonzentration, bei höheren Konzentrationen wächst sie linear. Je nach der Natur des Lösungsmittels variiert der Geschwindigkeitsexponent zwischen 0,7 und 0,95 in bezug auf den Initiator.

**M. E. MULLIER**, Clifton, N. J. (USA): Polymerisation in Gegenwart eines Metallsalzes.

Kinetische Untersuchungen über die radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kupfersalzes (Cu-oktoat) zeigten unterschiedliche Ergebnisse. Die durch Benzoylperoxyd oder Azodiisobutyrsäurenitril initiierte Styrol-Polymerisation in Dioxan oder Dimethylformamid wird durch die Anwesenheit von Cu-oktoat nicht beeinflußt. Weder Start- noch Abbruchreaktion werden durch anwesendes Cu-oktoat verändert. Im Gegensatz dazu wird die Reaktion stark beeinflußt, wenn man Styrol mit tert.-Butylhydroperoxyd in Dioxan in Gegenwart von Cu-oktoat polymerisiert. Vom Vortr. wird ein instabiler Komplex zwischen dem Hydroperoxyd und dem Cu-oktoat angenommen. Für kleine Konzentrationen von Kupfersalz und Hydroperoxyd kann eine Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit aufgestellt werden. Überdies lassen die Werte der Intrinsic-Viscositäten der Polymeren darauf schließen, daß keine Kettenübertragung durch das Kupfersalz verursacht wird.

**K. F. O'DRISCOLL**, Villanova, Pa. (USA): Anionische Copolymerisation.

Die Annahme, daß im Wachstum der anionischen Copolymerisation das freie Carbanion unspezifisch bezüglich der Anlagerung des einen oder des anderen Monomeren ist, wurde kürzlich von Graham et al. für Monomere mit unterschiedlicher Polarität widerlegt. Die Anwendung der heute üblichen anionischen Polymerisationstechnik („Reinigung“ mit der Katalysator-Anion-Lösung) ergibt z.B. mit Methylmethacrylat/Styrol kurze Styrol- und lange Methylmethacrylat-Blocklängen. Kinetisch wird gefunden, daß das Verhältnis der Monomeren im anfänglichen Copolymerat direkt proportional dem ursprünglichen Monomer-Verhältnis ist. Im Gegensatz zu Grahams Ergebnissen, der stets einen Exponenten von genau 1 findet, ergeben log-log-Darstellungen in dieser Arbeit einen Exponenten zwischen 1 und 2 (2,0 für Styrol/Methylmethacrylat, 1,0 für Styrol/Isopren, 1,3 für Methylmethacrylat/Methacrylnitril). Als Ergebnis werden die Exponenten 1 und 2 als Grenzwerte für Monomere mit sehr ähnlichen und sehr unterschiedlichen Polaritäten angesehen.

**R. J. ORR**, Sarnia, Ont. (Kanada): Die Rolle der Polymer-Katalysatorbindung in der anionischen Koordinationspolymerisation von Diolefinen.

Unterschiede in der Mikrostruktur von Polydiolefinen, die mit Alkalimetallkatalysatoren hergestellt werden, lassen sich vernünftig deuten, wenn man die Natur der Bindung zwischen dem metallischen Katalysator und der wachsenden Polymerkette in Betracht zieht. Diese Bindung ist in der Alkalimetall-Polymerisation kein Resonanzhybrid des ionischen und kovalenten Zustandes, sondern ein tautomerer Gleichgewicht kovalenter Bindungen und Ionenpaare. Der Wert der Gleichgewichtskonstante ist einer der Faktoren,

welche die Feinstruktur der endgültigen Polymeren bestimmen. Ein weiterer Einfluß ist durch den Anteil an p-Charakter der kovalenten Bindung gegeben. Unterschiede in der Feinstruktur zwischen Polyisopren und Polybutadien können durch die unterschiedlichen Verhältnisse der Ionenpaare verursacht werden. Außerdem kann man eine Ähnlichkeit zwischen Ziegler-Natta- und Alkalimetall-Katalyse erkennen.

E. C. PENSKI, R. J. McHENRY und I. J. GOLDFARB, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA): *Mechanismus des thermischen Abbaus von Polymeren*.

Erhitzt man Polymere genügend hoch, so werden durch Molekülschwingungen oder Stöße Bindungen gespalten. Die entstehenden Molekülbruchstücke können nun entweder weiter abgebaut werden oder aber mit anderen Bruchstücken oder Molekülen zu Produkten unterschiedlicher Molekülgroße reagieren. Entstehen genügend kleine Moleküle, so können diese an die Oberfläche der Probe diffundieren und verdampfen.

Der thermische Abbau von Polymeren im Vakuum wurde untersucht und die Diffusionsgeschwindigkeiten der Abbauprodukte durch das Polymerat sowie die Überalles-Abbaugeschwindigkeiten unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen gemessen. Ein mathematisches Modell, welches die Kinetik der chemischen Reaktionen, die Diffusion und die Verdampfung der flüchtigen Bruchstücke von der Oberfläche berücksichtigt, erlaubte die quantitative Behandlung aller Einzelschritte. Die Rechnungen gelangen mit Hilfe eines Digitalrechners.

D. C. PEPPER und P. J. REILLY, Dublin (Irland): *Ketten-Wachstumskonstanten bei der kationischen Polymerisation des Styrols*.

Bei der durch  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  molare trockene Perchlorsäure in verschiedenen chlor-haltigen Lösungsmitteln ausgelösten Polymerisation von Styrol zeigt die Initiationsphase eine außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit. Da ferner praktisch keine Terminationsprozesse zu beobachten und damit Terminationsreaktionen zu vernachlässigen sind, wird die Überalles-Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation nur durch die Wachstumsreaktion bestimmt. In den meisten der untersuchten Lösungsmittel verlief die Styrol-Polymerisation nach der ersten Ordnung; in  $\text{NO}_2$ -haltigen Lösungsmitteln ist die Polymerisation dagegen stark verlangsamt und verläuft nach einem komplizierteren Mechanismus. Für das Lösungsmittelsystem  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  ergab sich, daß  $\ln k_p$  direkt proportional, die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion  $E_p$  umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  ist, mit  $E_p$  zwischen 8 und 12 kcal/Mol im untersuchten  $\epsilon$ -Bereich. Für Athylchlorid oder  $\text{NO}_2$ -haltige Solventien besteht kein solch einfacher Zusammenhang.

K. B. PIOTROVSKY, Leningrad (USSR): *Temperatureinfluß auf die Polymerstruktur bei der durch Alkalimetall initiierten Dien-Polymerisation*.

Die Feinstruktur der Polymeren vom 1,3-Butadientyp, die in Gegenwart von Alkalimetall als Initiator erhalten werden, ist nach neueren Ergebnissen von Korotkov, Dolgovskij, Piotrovsky, Tchobolsky et al. im wesentlichen durch 3 Faktoren bestimmt: Natur des Alkalimetalls, Temperaturbedingungen und das Reaktionsmedium, bzw. die Anwesenheit von komplexbildenden Substanzen (Äther, tert. Amine, Monosulfide, Alkoxyde etc.). Eine systematische Untersuchung dieses letzten Faktors zeigt, daß ein Anstieg des 1,2-Anteils im Polymeren nur in Gegenwart solcher Äther oder tert. Amine eintritt, die Sauerstoff- oder Stickstoffatome mit verstärkter Elektron-Donoreigenschaft haben (z.B. Methyläthyläther, Diäthyläther, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Triäthylamin). Beim Zusatz von Äthern und Aminen, deren Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Elektron-Donoreigenschaften herabgesetzt sind (Vinyläther, Allyl-äther, Furan, Trivinylamin etc.) wird keine Änderung der 1,2-Struktur im Polymeren beobachtet. Eine zusätzliche Bedingung für die Wirksamkeit ist die Fähigkeit der Äther und tert. Amine zur Komplexbildung mit dem organischen Anteil des Alkalimetalls. In Abwesenheit aller Spuren von Äthern und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen ist die Feinstruktur der Polymeren temperaturunabhängig; im Gegensatz zu anderen Ergebnissen wird gefunden, daß der 1,4-Anteil konstant bleibt, wenn die Polymerisationsstemperatur erhöht wird.

C. H. SADRON, Straßburg: *Geordnete Polymere*.

Man hat seit langem versucht, Monomere zu polymerisieren, die entweder in einer bestimmten Ordnung im Raum oder in einem begrenzten Volumen vorliegen (z.B. die Polymerisation in den Zwischenräumen des Montmorillonit-Gitters). Vorr. hat einerseits versucht, eine „regulierte“ Polymerisation zu erreichen, andererseits die Länge der Polymerketten zu modifizieren (dies ist zu

erwarten, wenn man das Volumen, in dem die Polymerisation stattfindet, unter eine gewisse Grenze herabsetzt). Einige Beispiele neuartiger Polymerisationstypen in mesomorphen Phasen wurden beschrieben. In nichtionischen Systemen werden Blockcopolymernetzwerke von stark verschiedenen Monomeren (z.B. Polystyrol/Polyoxyäthylenglykol) in eine Flüssigkeit gebracht, die unterschiedliches Lösungsvermögen für die beiden Komponenten hat. Zwei Typen mesomorphen Systems sind zu erwarten: Anordnung in parallelen Zylindern oder in parallelen Schichten. Die Struktur hängt von der Konzentration und von der Temperatur ab. Ist das Lösungsmittel selbst ein Monomeres, so läßt sich das System entsprechend der gewünschten Struktur festlegen. In ionischen Medien besteht das mesomorphe System für geordnete Polymerisation aus Wasser, das Moleküle einer Seife enthält, die selbst eine genügend lange Paraffinkette trägt (Beispiel:  $\omega$ -Styryl-Na-undekanat mit einer ungesättigten Endgruppe, die eine nachfolgende Polymerisation erlaubt). In einem anderen Fall wird beobachtet, daß sich die Seifenmoleküle spontan so anordnen, daß sie — ohne Strukturstörung — das Monomere einschließen (z.B. Polymerisation von Styrol, Isopren etc. in  $p$ -Äthylphenylkalium-undekanat).

J. R. SCHAEFFGEN und N. D. FIELD, Wilmington, Del. (USA): *Hochmolekulares Poly-(vinylcarbonat) und dessen Abkömlinge (Polyhydroxymethylen)*.

Hochmolekulares Poly-(vinylcarbonat) wurde aus einem besonders reinen Monomeren durch Radikalkettenpolymerisation hergestellt. Die Hauptschritte bei der Darstellung des Monomeren bestanden in der Chlorierung von Äthylcarbonat mit Tetrachlor-kohlenstoff als Lösungsmittel, Salzsäure-Abspaltung aus dem erhaltenen Produkt und anschließendes Kochen des Monomeren unter Rückfluß mit wenigen Gewichtsprozenten Natriumborhydrid. Aus dem Polymeren wurden feste und streckbare Fasern und Folien hergestellt. Fasern und Folien aus hochmolekularem Polyhydroxymethylen wurden erstmalig durch Hydrolyse der Fasern und Folien aus Poly(vinylcarbonat) mittels methanolischer Alkalilösung erhalten. Die Hydrolyse, die unter Beibehaltung der Makrostruktur verlief, war gemäß der IR-Analyse zu mehr als 99 % vollständig. Copolymeren fielen an, wenn die Hydrolyse unvollständig war oder wenn Ammoniak für die Hydrolyse verwendet wurde. Die Folien aus hochmolekularem Polyhydroxymethylen waren wasserunlöslich und hatten kristalline Struktur. Nach der Orientierung besaßen die Folien hohe Zerreißfestigkeit und einen sehr hohen Modul. Ebenso wurden orientierte Fasern hergestellt. Die Veresterung von Polyhydroxymethylen zum Polyacetoxymethylen wurde in einer Harnstoff-Schmelze vorgenommen. Polyacetoxymethylen, aus dem sich reckbare Folien herstellen lassen, ist löslich, amorph und hat eine Erweichungstemperatur > 200 °C.

A. H. SEHON, Quebec (Canada): *Über die Wechselwirkung zwischen Antikörpern und Antigenen*.

Die spezifische Wechselwirkung zwischen Antikörpern und Antigenen wurde an Antikörpern demonstriert, die spezifisch gegen chemisch wohldefinierte Antigengruppen waren. Es wurde gezeigt, daß durch spezifische Immunosorbentien (Darstellung durch Kupplung individueller Antigene unter Ausbildung kovalenter Bindungen an unlösliche Trägermedien wie Polystyrol, Cellulose oder Stroma der roten Zellen) präzipitierende Antikörper aus Seren von Versuchstieren und nicht präzipitierende Antikörper aus Seren allergischer Individuen entfernt werden können. Seren allergischer Individuen enthalten Antikörper mit Eigenschaften, die den in Versuchstieren erzeugten ähnlich sind. Beide Typen von Antikörpern haben zwei Adsorptionsstellen, die zur Kombination mit entsprechenden Antigenen befähigt sind.

I. SHIIHARA, W. KAWAI und T. HIGUCHI, Osaka (Japan): *Einfluß von Silanen auf die Polymerisation von Propylen durch Ziegler-Katalysatoren*.

Methyl-hydropsilosilan, Methyl-dichlorsilan, Methyl-trichlorsilan, Dimethyl-dichlorsilan und Trimethyl-chlorsilan wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Polymerisationsverlauf von Propylen bei Verwendung eines Ziegler-Katalysators untersucht. Dimethyl-dichlorsilan und Trimethyl-chlorsilan zeigten keinen Einfluß, da bei diesen Chlorsilanen leicht Alkylierung durch Trimethyl-aluminium eintritt und der Katalysator stärker kationisch wird. Methyl-trichlorsilan verzögert die Polymerisation weitgehend, da es sich im Reaktionssystem eher als polares Lösungsmittel denn als Reaktionsteilnehmer verhält. Methyl-hydropsilosilan und Methyl-chlor-silan verhalten sich gegenüber Titan-tetrachlorid als Reduktionsmittel. Wurden sie im Überschuß angewandt, so lagerte sich Propylen an die Silicium-Wasserstoff-Bindung an. Als interessantes Resultat wurde eine gummiartige Substanz gefunden, wenn zwei bestimmte Katalysatoren verwendet wurden. Kata-

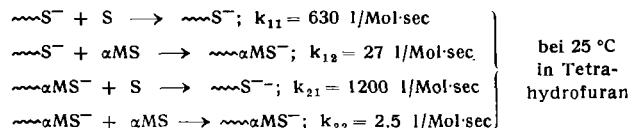
Ikatalysator I wurde durch Filtrieren eines aus Titan-tetrachlorid und Methylhydropolysiloxan in Xylol bei 130–140 °C erhaltenen Niederschlags bereitet. Triäthylaluminium diente als Katalysator II. Polymerisiert wurde das Propylen mit wechselndem Katalysatorenverhältnis in Hexan bei 50 bis 55 °C. Die Polymere wurden in isotaktische und ataktische (gummiartige) Anteile aufgetrennt, die beide hohe Molekulargewichte hatten. Röntgenstrahl- und IR-Untersuchungen zeigten, daß der ataktische Anteil völlig amorph war und Absorptionsbanden aufwies, die auf Methylsiloxan-Gruppen zurückzuführen sind. Der isotaktische Anteil dagegen zeigte die für Polypropylen charakteristischen Absorptionsbanden bei kristalliner Struktur.

J. S. SMID und M. S. SWARC, Syracuse, N.Y. (USA): *Kinetik der anionischen Polymerisation*.

Mit Hilfe der Strömungsmethode nach Hartridge-Roughton ließen sich absolute Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktionen der anionischen Polymerisation bestimmen. Die

Wachstumsreaktion  $L^\ominus + M \xrightarrow{k_p} L_1^\ominus$  ( $L^\ominus$  = „living polymer“,  $M$  = Monomeres,  $k_p$  = R<sub>k</sub>-konstante der Wachstumsreaktion) ist bezüglich der Monomerenkonzentration 1. Ordnung. Es ließ sich zeigen, daß  $k_p$  mit steigender Konzentration der „living polymers“ zunächst kleiner wird, um bei höheren  $L^\ominus$ -Konzentrationen schließlich einen konstanten Wert anzunehmen.

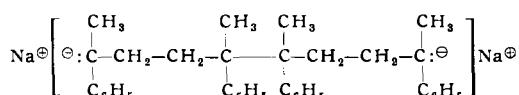
Dieselbe Technik wurde zur Bestimmung absoluter Reaktionskonstanten bei der Mischpolymerisation der Systeme „living“-Polystyrol(=  $\sim\sim S^-$ )- $\alpha$ -Methylstyrol(=  $\alpha MS$ ) und „living“-Poly- $\alpha$ -methylstyrol(=  $\sim\sim \alpha MS^-$ )-Styrol(=  $S$ ) angewandt:



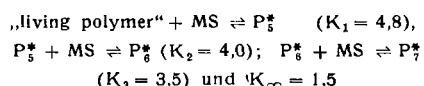
A. V. RANCKEN und M. S. SWARC, Syracuse, N. Y. (USA): *Gleichgewichte zwischen niedermolekularen „living polymers“ und dem Monomeren*.

In einer Lösung, die niedrigmolekulare „living polymers“ und die monomere Verbindung enthält, hängt die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren vom Polymerisationsgrad ab. Diese Konzentration ist dann gleich null, wenn die Lösung nur den kleinsten „living polymer“ enthält, d.h. denjenigen mit dem niedrigstmöglichen Molekulargewicht, der nur wachsen, nicht aber in kleinere Bruchstücke zerfallen kann.

Für die durch Natrium ausgelöste Polymerisation des  $\alpha$ -Methylstyrols (MS) wurde das Tetramere



als die kleinste Einheit des „living polymer“ erkannt und die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:



bei 0 °C bestimmt. Die Änderung der K-Werte mit dem Polymerisationsgrad wird auf das Auftreten einer Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den „living ends“ eines Polymeren zurückgeführt. Mit der Annahme, daß das  $\text{C}^\ominus-\text{Na}^\oplus$ -Dipolmoment 5 Debye beträgt, erhält man gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten.

### Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen

K. Ueberreiter und F. Asmussen (Berlin-Dahlem) berichteten über die Auflösungsgeschwindigkeiten von Polymeren im Glaszustand. Sie untersuchten Polystyrole verschiedener Molekulargewichte in mehreren Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen, in dem sie die Konzentrationszunahme im Lösungsmittel refraktometrisch verfolgten. Der Vorgang ist phänomenologisch gut zu übersehen; die Aktivierungsenergie ist oberhalb und unterhalb der Glasumwandlungstemperatur verschieden. C. A. Anagnosopoulos und A. Y. Coran (St. Louis, Miss. (USA)) haben Polyvinylchlorid und Polyäthylen in Lösungsmitteln teilweise recht komplexer Struktur untersucht. Sie bestimmten den Flory-Huggins-Parameter, der eng mit der freien Mischungsenthalpie zusammenhängt und stellt zwischen der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymeren einerseits und der Lösungsmittelstruktur andererseits quantitative Beziehungen auf. Die auftre-

tenden Kräfte resultieren aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen, Dipol-Dipol und dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung sowie aus Wasserstoffbrücken. Der Flory-Huggins-Parameter wird durch sterische Interferenz in der Nähe polarer Gruppen, den Abstand zwischen den einzelnen polaren Gruppen im Molekül und das Ausmaß der Überlappung der  $\pi$ -Bahnen stark beeinflußt. Je komplexer die Lösungsmittelstruktur ist, desto ausgeprägter werden die sterischen Effekte. Bei polyfunktionellen Molekülen tritt sogar eine mehrfache Brücke zu ein und demselben polymeren Molekül auf.

J. S. Ham, M. G. Bolen und J. K. Hughes (Bartlesville, Oklahoma (USA)) benutzten Drucke bis zu 3000 atm, um die Wechselwirkung zwischen Polymerem und Lösungsmittel zu untersuchen. Aus Messungen der Quellung von  ${}^{\circ}\text{Neopren}$  und Hevea-Kautschuk in Lösungsmitteln sowie der Temperatur der Phasentrennung von Polystyrol in Cyclohexan lassen sich indirekt die Mischungsvolumina bestimmen. In allen Fällen ergab sich ein negatives Mischungsvolumen, das mit steigender Güte des Lösungsmittels zunimmt. Die Kompressibilität des gequollenen Polymeren ist viel kleiner als sie sich unter der Annahme einfacher Additivität berechnet. Die Flüssigkeit im Netzwerk ist dichter gepackt als im reinen Lösungsmittel, was diesen Effekt hervorrufen dürfte.

M. L. Wallach und H. Benoit (Wilmington, Del. (USA) und Straßburg) untersuchten die Lichtstreuung von Poly-L-benzylglutamat-Lösung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Die Stärke, die Richtung, die Frequenz und der Beobachtungswinkel beeinflussen die Intensität des Streulichtes. Für nicht zu hohe Molekulargewichte sind die helixförmigen Moleküle fest und stabiförmig, während sie für sehr hohe Molekulargewichte biegsamer werden. Pro Monomeres ergibt sich in Richtung der Helixachse ein permanentes elektrisches Moment von etwa 3 Debye, das hauptsächlich die Orientierung des Moleküls bewirkt. H. Benoit und M. Leng (Straßburg) wandten die Lichtstreuung auf Lösungen von Copolymeren an. Kennt man die Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, auf das man dann ein Copolymeres aufpfpft, so kann man die Polymolekularität der Zweige ermitteln. Die Trägheitsradien des gelösten Moleküls werden durch solche Pfpfungen beeinflußt und geben daher Auskunft, ob ein Copolymeres vorliegt.

W. Heller, M. Wallach und R. Wu (Detroit, Mich. (USA)) berichteten über weitere theoretische und experimentelle Fortschritte in der Anwendung der Lichtstreuungstechnik auf Latices und Emulsionen.

Nach J. Purdon und M. Morton (Akron, Ohio (USA)) ist es möglich, den elektrischen Widerstand von polymeren Lösungen zur Bestimmung von Molekulargewichten zu benutzen. Man mißt dazu das „Widerstands-Inkrement“ bei verschiedenen Konzentrationen (Experimente an Polystyrol in Styrol und Cyclohexan sowie Polymethacrylat in Benzol). Auftragen des Widerstands-Inkrementes gegen die Konzentration  $c$  ergibt für kleine  $c$  eine Gerade, deren Neigung dem Molekulargewicht direkt proportional ist. Für höhere Konzentrationen nimmt das Inkrement stärker zu. Das Abweichen von der Linearität tritt bei einer Konzentration auf, die der Wurzel aus dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist. Dies ist etwa die Konzentration bei der die einzelnen polymeren Moleküle der Lösung einander zu berühren beginnen.

G. Meyerhoff und K. Nachtigall (Mainz) berichteten über Thermofusionsmessungen von Polymeren, die aus einer Messung den Fickschen Diffusionskoeffizienten, den thermischen Diffusionskoeffizienten und den Ludwig-Soret-Koeffizienten zu ermitteln erlauben. Durch eine optische Beobachtungsmethode an Stelle der bisherigen präparativen Technik, sehr niedrige Temperaturdifferenzen (0,1 bis 0,3 °C) und sehr geringe Zellenhöhen (1 bis 4 mm) konnte die Meßgenauigkeit beträchtlich gesteigert werden. Es ließen sich auch gut, die sonst schwierig zu messenden sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten von hohen Molekulargewichten erfassen. Die thermischen Diffusionskoeffizienten erwiesen sich als fast unabhängig vom Molekulargewicht und von der Konzentration, dagegen werden die Ludwig-Soret-Koeffizienten von diesen beiden Größen stark beeinflußt.

M. Kurata und W. H. Stockmayer (Kyoto (Japan) und Cambridge, Mass. (USA)), die früher zeigten, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient von Flory-Fox für die Viscositätszahl eines Polymeren in verschiedenen guten Lösungsmitteln kleiner als der für den Trägheitsradius ist, konnten den Unterschied zwischen diesen beiden Ausdehnungsfaktoren zu 0,83 berechnen. Sie benutzten dazu ihre Theorie des Effektes des verbotenen Volumens. Es zeigt sich, daß sich das Verhalten der verschiedensten Polymeren in guten Lösungsmitteln hierach sehr schön erfassen läßt.

Zahlreiche Autoren behandelten das Problem der Vcrzweigung. W. Kuhn und G. Balmer (Basel) fügten einer stark verdünnten Lösung von linearem Polyvinylalkohol ein Vernetzungsmittel zu und erhielten praktisch eine reine Selbstvernetzung der einzel-

nen gelösten Moleküle. Das Molekulargewicht blieb fast völlig unverändert, jedoch nimmt die Knäuelausdehnung und damit die Viscositätszahl ab, was sich durch eine neu aufgestellte Formel gut deuten lässt. Einzelheiten des Verzweigungsvorganges untersuchten L. M. Hobbs, G. C. Berry und V. C. Long (Erie, Pa., Pittsburgh, Pa. und Wilmington, Del. (USA)) am Polyvinylacetat, W. Cooper, G. Vaughan und D. E. Eaves (Birmingham (England)) an Polybutadien und Polyisopren, M. Morton, T. E. Helminniak, S. D. Gadkary und F. Bueche (Akron, Ohio (USA)) an „monodispersem“ Polystyrol, H. J. L. Schuurmans (Texas City (USA)) an Hochdruck-

polyäthylen und W. M. Pasika und L. H. Cragg (Alberta (Canada)) an Dextransulfaten. Zur Charakterisierung der Verzweigung kann die gleichzeitige Messung der Viscositätszahl der Lösung und der Schmelzviscosität dienen. Bei letzter tritt eine kritische Zweiglänge auf, unterhalb dieser ist die Schmelzviscosität niedriger, oberhalb dieser höher als für ein lineares Polymeres. Bei der Charakterisierung der Güte eines Lösungsmittels wichtige zweite osmotische Virialkoeffizient wird im allgemeinen nur wenig durch die Verzweigung beeinflusst, lässt sich folglich kaum als quantitatives Maß für die Verzweigung verwenden. [VB 529]

## Chemie-Dozententagung Merseburg

vom 22. bis 24. Juni 1961

G. RIENÄCKER und K. WERNER, Berlin: *Ternäre Oxyde des drei- und zweiwertigen Mangans mit ein- und zweiwertigem Kupfer und Silber.*

Die Systeme Kupfer/Mangan/Sauerstoff und Silber/Mangan/Sauerstoff wurden auf Verbindungsbildung untersucht.

Im System Kupfer/Mangan/Sauerstoff wurde neben der schon bekannten Verbindung Kupfer(II) - dimangan(III) - tetroxyd,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , mit Spinelstruktur die Verbindung  $\text{CuMnO}_2$  erstmalig rein dargestellt durch thermische Umsetzung der folgenden Gemische

$\text{CuO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO} + \text{MnO}$  sowie  $\text{Cu} + \text{MnO}_2$  im Temperaturbereich von 850–1000 °C im Hochvakuum.

$\text{CuMnO}_2$  sieht schwarz aus und ist in Wasser und Laugen schwerlöslich; von Säuren wird es zersetzt. Überschüssiges Kupfer(I)-oxyd bzw. Kupfer(II)-oxyd lässt sich mit 20-proz. Kaliumcyanid-Lösung bei 50–70 °C aus dem Reaktionsgemisch herauslösen, ohne daß  $\text{CuMnO}_2$  wesentlich angegriffen wird.

Im System Silber/Mangan/Sauerstoff wurden zwei neue Verbindungen gefunden:  $\text{AgMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$ . Zu ihrer Darstellung wurden Gemische aus Silberpulver und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}$  im Sauerstoff-Strom bis 850 °C erhitzt. Die schwarze Verbindung  $\text{AgMn}_2\text{O}_4$  bildet sich ab 450 °C und geht in Gegenwart von Silber bei 600 °C in die violettrote Verbindung  $\text{Ag}_2\text{MnO}_2$  über, die sich dann um 800 °C in Silber und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zersetzt. Die Existenz von  $\text{AgMnO}_2$  konnte nicht bestätigt werden.

G. HENSEKE, P. BROSCHE, INGE DEMUTH, ULRICH MÜLLER, H. ENGELMAN und G. CRAWACK, Freiberg/Sa.: *Rubazonsäure aus Zucker.*

Durch die dehydrierende Wirkung asymmetrisch dissubstituierter Arylhydrazine auf  $\alpha$ -Fructoson-1-phenylhydrazone und Glycerose-phenylosazon oder durch Umsetzung von Glycerose-1- $\alpha$ -methyl-phenylhydrazone mit Phenylhydrazin entsteht die Stammverbindung der Rubazonsäuren.

Der Reaktionsmechanismus wurde am Glycerose-phenyl-osazon erklärt. Unter den Bedingungen der Osazonbildung erleidet dieses Osazon eine Amadori-Umlagerung zu einem Hydrazino-hydrazen, das sich unter Ringschluß und gleichzeitiger Anilin-Abspaltung zu dem tautomerenfähigen System des 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5) stabilisiert. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden zwei Moleküle dieses Pyrazolons zur Rubazonsäure dehydriert, wobei insgesamt zwei Moleküle Ammoniak und 1 Molekül Anilin entstehen. Man isoliert die Rubazonsäure als Ammoniumsalz.

Aus  $\alpha$ -Fructoson-1-phenylhydrazone und  $\alpha$ -Methyl-phenylhydrazone entsteht wahrscheinlich intermediär ein gemischtes Osazon, das ebenfalls einer Amadori-Umlagerung zugänglich ist. Die Bildung des 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5) folgt durch Abspaltung von Methylanilin und durch intramolekulare Disproportionierung zwischen dem Ringsystem und den Zuckerseitenketten, wobei der Zuckerrest als Glycerin-aldehyd abgespalten wird.

Rubazonsäure reagiert wie ein in der Imin-Gruppe substituiertes Imino-pyrazolon. Mit Arylhydrazinen erhält man 4-Arylhydrazono-pyrazolone, mit aromatischen und heterocyclischen o-Diaminen über intensiv farbige Anile Flavazole oder Pyrazolo-pteridine.

W. LANGENBECK, H. DREYER und H. FUHRMANN, Rostock: *Selektive Hydrierung von Cyclopropan und Propen an modifizierten Mischkatalysatoren.*

Die Hydrierung von Cyclopropan und Propen konnte an den Trägerkatalysatoren  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{MgO}$  und  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  so gelenkt werden, daß die destruktive Hydrierung des Cyclopropans vollständig unterdrückt wurde, während Propen an denselben Kontaktten quantitativ hydriert wurde. Die Selektivierung gelang durch mechanische Zumischung von Zink oder Cadmium sowie von  $\text{ZnO}$  und  $\text{CdO}$ . Die Hydrierungen wurden bei 130 bis 180 °C in einer Strömungsapparatur vorgenommen, die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfaßt.

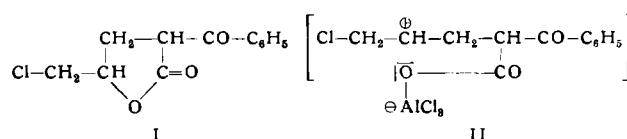
Während Zink und kleinere Mengen  $\text{ZnO}$  (bis 40 mg/0,1 g Ni) die katalytischen Eigenschaften der Trägeroxyde kaum verändern, wurde bereits durch geringe Mengen Cadmium und  $\text{CdO}$  (5–10 mg/0,1 g Ni) eine starke bzw. vollständige Selektivierung erreicht.  $\text{Ni}/\text{ZnO}$ -Kontakte, die aus den Mischoxalaten der Metalle durch thermische Zersetzung im Vakuum ( $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mm Hg) hergestellt wurden, sind für eine selektive Hydrierung von Cyclopropan und Propen besonders gut geeignet, sofern die Reaktionstemperaturen zwischen 100–150 °C liegen. Die molare Zusammensetzung ist dabei in weiten Grenzen variationsfähig. Analog hergestellte  $\text{Ni}/\text{CdO}$ -Kontakte wirken bereits bei sehr geringem Cadmiumoxyd-Gehalt (0,3–0,5 Mol-%) 100-proz. selektiv. Eine Steigerung der Cadmiumoxyd-Konzentration führt sehr bald zu einer vollkommenen Vergiftung des Katalysators.

W. F. LAUTSCH, V. SANTI und E. MANZ, Merseburg: *Untersuchung der Produkte aus der Hochspannungsentladung von Äthylen und Butadien.*

Polymerisationsprodukte aus der Ozonisatorentladung mit Äthylen und Butadien (4 kV, 1000 Hz) wurden IR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Es handelt sich um flüssige, stark ungesättigte (JZ 200–260) autoxydable Öle, teilweise um unschmelzbare feste Körper. Aus beiden Gasen entstanden ähnliche Polymerisate. Das IR-Spektrum weist auf Verzweigung und teilweise Hydrierung hin ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  (Doppelbindungszahl),  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Hinweise auf Cyclisierung waren nicht vorhanden. Von den niederen Fraktionen wurde nach Hydrierung z.T. gaschromatographisch das C-Gerüst festgestellt. Bemerkenswert ist der hohe Anteil an geradkettigen Kohlenwasserstoffen ( $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{10}$ ), wobei der Verzweigungsgrad mit der C-Zahl ansteigt. Während aus Äthylen u. a.  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_5$ -Kohlenwasserstoffe entstanden, fehlten diese im Butadien-Produkt vollständig. Daraus ist zu schließen, daß in letzterem der hauptsächliche Primärvorgang in einer Spaltung in zwei Vinylradikale besteht.

H. BEYER und U. HESS, Greifswald: *Die Friedel-Crafts-Reaktion des  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons.*

Die Friedel-Crafts-Reaktion des  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons (I) mit Benzol und Aluminiumchlorid führt bei Anwendung von 0,5 Äquivalenten Katalysator zu 1-Benzoyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin, ( $\gamma$ -Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton,  $\alpha$ -Tetralon, 4-Methyl-tetralon-(1), 4-Chlormethyl-tetralon-(1) und 4-Benzyl-tetralon-(1). Die Reaktion geht über den Aluminiumkomplex II; der Lactonring öffnet sich stets an der Alkyl-Sauerstoff-Bindung.



Mit Aluminiumchlorid im Überschuß treten neben den genannten Verbindungen zusätzlich Reduktionen und Spaltungen von C–C-Bindungen des  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons unter Bildung von Acetophenon, 1-Chlor-2,3-diphenyl-propan, 1,2,3-Triphenyl-propan und 1-Hydroxy-2-naphthoësäure auf. Insgesamt konnten elf Reaktionsprodukte isoliert werden.

Die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Katalysatormenge zeigen, daß mit 0,5 Äquivalenten Aluminiumchlorid bevorzugt die Reaktionsprodukte gebildet werden, bei denen außer einer Decarboxylierung keine Spaltung der C–C-Kette im Komplex II stattfindet. Erst bei 1,0 bis 2,5 Äquivalenten Aluminiumchlorid tritt zunehmend die Spaltung der C–C-Bindung von II und die Bildung der 1-Hydroxy-2-naphthoësäure ein. Der Reaktionsmechanismus wurde diskutiert.