

spiele zur direkten Bestimmung von Radionukliden in Gemischen zeigen die Leistungsfähigkeit der Methoden: So gelingt sowohl die direkte Bestimmung von  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{88}\text{Y}$  und  $^{134}\text{Cs}$  neben anderen Nukliden in „fallout“-Proben als auch das quantitative Erfassen von  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{72}\text{Ga}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  und  $^{60}\text{Co}$  neben anderen vorherrschenden Nukliden in Reaktorwässern.

S. Amiel, Yavne (Israel), zeigte eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien Bestimmung geringer Mengen eines Radionuklides neben einem hochaktiven Hauptbestandteil, wenn das interessierende Nuklid energiereiche  $\gamma$ -Quanten aussendet. Die Methode basiert auf der Bildung von Photo-Neutronen durch Beryllium und Deuterium mit den Energieschwellen bei 1,67 MeV bzw. 2,23 MeV. Da die Zahl der Radionuklide mit höheren als den genannten  $\gamma$ -Energien relativ gering ist, erreicht das Verfahren schon dann eine hohe Selektivität, wenn von dem gesuchten Radionuklid zur Identifizierung nur die Halbwertszeit bestimmt wird. — Die Meßanordnung besteht aus einer Beryllium-Kammer oder einem  $\text{D}_2\text{O}$ -Behälter, die das zu untersuchende Material aufnehmen. Diese Anordnung ist von  $^{10}\text{BF}_3$ -Neutronen-Zählrohren ringförmig umgeben. Die Fehlerbreite der Methode beträgt ca.  $\pm 2\%$ , die Nachweisgrenze 1 bis 100  $\mu\text{g}$ .

Neue Techniken der radiometrischen Titration führte E. Körsös, Budapest (Ungarn), an. Bei der radiocoulometrischen Titration wird das Titriermittel nicht mit der Bürette zugegeben, sondern in der Elektrolyselösung erzeugt. Dabei können die Analysenlösung, die Elektrode, oder auch Lösung und Elektrode markiert sein. Neben den bisher bekannten Praktiken kann der Verlauf der radiometrischen Titration auch über die  $\beta$ -Absorption oder die Rückstreuung verfolgt werden. Diese beiden Möglichkeiten bieten den Vorteil, eine geschlossene Strahlenquelle verwenden zu können, so daß

Gefährdungsmöglichkeiten und Genehmigungsschwierigkeiten entfallen.

Die Technik, mit substöchiometrischen Reagentmengen Elemente zu bestimmen, erläuterte J. Ruzicka, Prag (Tschechoslowakei), am Eisen. Der aktivierten Analysensubstanz und dem mitbestrahlten Fe-Standard werden gleiche Mengen Eisen als Träger zugesetzt. Mit einer substöchiometrischen Menge Kupferion wird nur ein Teil des Eisens als Eisen(III)-Kupferion-Komplex erfaßt, der mit Chloroform extrahiert wird. Bei gleichen Mengen Kupferion in der Analysenlösung und in der Standardlösung entfällt die Bestimmung der chemischen Ausbeute. Der Eisengehalt ( $Y$ ) in der Analysenlösung errechnet sich nach  $Y = Y_s \cdot a/a_s$ , wobei  $Y_s$  den Fe-Gehalt in der Standardlösung,  $a$  und  $a_s$  die Aktivitäten im Chloroformextrakt der Analysenlösung bzw. der Standardlösung angeben. Nach theoretischen Überlegungen wird mit diesem Analysenverfahren eine höhere Selektivität erreicht als mit dem üblichen Reagensüberschuß.

Zur Bestimmung von Fe, Zn und Cu in Erzen durch Röntgenfluoreszenzanalyse setzte T. Florkowski, Krakau (Polen), eine  $^3\text{H}/\text{Zr}$ -Quelle (Bremsstrahlung) ein und benutzte, je nach Einsatz der Meßanordnung im Labor oder im Bergwerk, einen Proportionalzähler mit Be-Fenster oder Geiger-Müller-Zähler. Fehlerquellen wie Feuchtigkeitsgehalt, Korngröße und Härte des Probedgutes, u. a. wurden untersucht und die Leistungsfähigkeit der Methode durch Vergleich mit klassischen Analysenverfahren belegt. In Eisenerzen mit Fe-Gehalten zwischen 0 bis 40 % beträgt die Fehlerbreite für die Fe-Bestimmung 1,0 bis 0,5 %, der notwendige Zeitaufwand nur 1 bis 5 min. Wesentliche Vorteile sind die Schnelligkeit und Einfachheit der Methode bei niedrigen Anlage- und Betriebskosten für die Meßanordnung.

[VB 876]

### 3. Symposium über makromolekulare Stoffe

Am 16. und 17. Oktober 1964 fand in Zürich das 3. Symposium über makromolekulare Stoffe statt, wobei das Schwergewicht in diesem Jahr auf Kunststoffadditive gelegt wurde.

Aus den Vorträgen:

L. Dulog (Mainz) berichtete über den Primärschritt der Autoxydation. Da die Alterung von Kunststoffen zum großen Teil durch Autoxydation hervorgerufen wird, ist deren Auslösung von Interesse. Der Primärschritt der Autoxydation besteht in der direkten Reaktion von molekularem Sauerstoff mit der organischen Verbindung. Diese Reaktion ist durch substrateigene Peroxyde initiierten, autokatalytischen Oxydation vorgeschaltet. Die primäre Reaktion konnte bei der Autoxydation des n-Butyl-methacrylats und des Tetralins durch Messung sehr kleiner Umsätze nachgewiesen werden. Dabei ergaben sich Abweichung von den üblichen Beziehungen. Der Mechanismus ließ sich aus der Kinetik der Autoxydation von Styrol, Inden, deuteriertem Inden und 1,1-Dimethylinden ermitteln. Der Primärschritt der Autoxydationsreaktionen erwies sich in einer Dehydrierung der organischen Substanz durch molekularen Sauerstoff unter Radikalbildung.

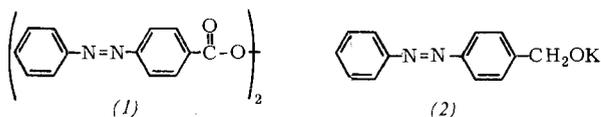
H. Hartel (Troisdorf) befaßte sich mit Inhibitoren für die Styrolpolymerisation. Über 100 Polymerisationsinhibitoren (Chinone, Chinonderivate, Nitrosoverbindungen, Phenole, Amine und Hydrazine) wurden in Konzentrationen von jeweils  $10^{-2}$  Mol-% auf ihre Wirkung bei der Styrolpolymerisation untersucht. Es wurde die Inhibitionszeit, also die Zeit bis zum Einsetzen der Polymerisation, bei 90 °C in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bestimmt. Aus den gewonnenen Meßergebnissen konnten Zusammenhänge zwischen Inhibitionswirkung und chemischer Konstitution ab-

geleitet werden. Die Inhibitionswirkung der Chinone nimmt von o- zu p-Chinonen, mit der Zahl neu eingeführter Alkyl- oder Halogensubstituenten, mit der Kettenlänge der Alkylreste und mit der Zahl der Kerne ab. Neu eingeführte Hydroxygruppen bewirken eine Zunahme der Inhibitionswirkung, sofern noch mindestens eine Stelle des Chinokerns von Substituenten frei bleibt. Bei den Phenolen verstärken Nitrogruppen (besonders in 2-Stellung zur OH-Gruppe), Nitrosogruppen und zusätzliche Hydroxygruppen die Inhibitionswirkung, während Aldehyd-, Keto- und Halogensubstituenten einen entgegengesetzten Einfluß ausüben. Aminogruppen verlängern die Induktionszeit wenig schwächer als Hydroxygruppen an der gleichen Stelle. Nitrosoverbindungen inhibieren stärker als analog gebaute Phenole.

H. W. Schnecko (Mainz) berichtete über die Polymerisation von Acrylnitril mit geringen Mengen Silbernitrat in Substanz und in Lösung. Die Reaktion, die im homogenen System (Dimethylformamid als Lösungsmittel) untersucht wurde, läuft offenbar nach einem radikalischen Mechanismus ab. Bei der Untersuchung der Mitwirkung des Lösungsmittels wurde gefunden, daß die Kombination von Aminen mit Silbernitrat äußerst aktive Katalysatoren ergibt, deren Wirksamkeit weit über diejenige von reinem  $\text{AgNO}_3$  hinausgeht und an die von Redoxkatalysatoren heranreicht. Ein stabiler Komplex zwischen dem Monomeren und Silbernitrat ließ sich bisher nicht nachweisen. Die Einwirkung von Silbernitrat auf Polyacrylnitril führt zu beträchtlichen Veränderungen des Polymeren, die sich besonders auf das Alterungsverhalten bei höheren Temperaturen auswirken.

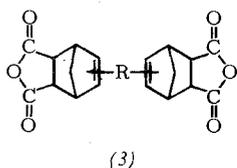
H. Kämmerer (Mainz) diskutierte als eine der verschiedenen Möglichkeiten, außergewöhnliche Gruppen zur Aufklärung der Polymerstruktur oder des Polymerisationsmechanismus in Polymere einzuführen, den Einbau colorimetrisch be-

stimmbarer Gruppen. Die quantitative Bestimmung solcher fremder Gruppen erfolgt durch Extinktionsmessungen; daher müssen diese Gruppen im Vergleich zum Polymeren eigene und möglichst große Absorption aufweisen, bei denen das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist. Es lassen sich z. B. bei der radikalischen Polymerisation von Styrol über das Peroxyd (1) und bei der ionischen Polymerisation von Äthylenoxyd über das Alkoholat (2) eingeführte Azo-Gruppen

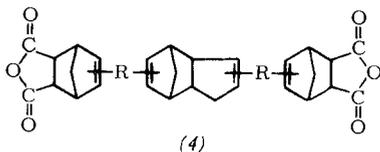


mit mindestens der gleichen Genauigkeit wie radioaktive Gruppen analysieren. Im Polystyrol lassen sich mit bestimmten Annahmen das Mindestmolekulargewicht oder unter gewissen Voraussetzungen auch das mittlere Molekulargewicht, über colorimetrisch bestimmte Endgruppen ermitteln. Nach den bisherigen Ergebnissen sollten Molekulargewichte bis 10<sup>7</sup> meßbar sein. Mit der angegebenen Methode lassen sich auch Copolymerisationen, Übertragungs- und Vernetzungsreaktionen verfolgen.

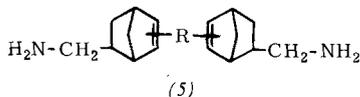
A. Renner (Basel, Schweiz) berichtete über neue Bis-dien-Additionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxyharze. Durch Umsetzung von Bis-cyclopentadienyl-Verbindungen mit Maleinsäureanhydrid erhält man Tetracarbonsäuredianhydride der Struktur (3). Beim Molverhältnis 1:1 bilden



sich die Tetracarbonsäure-dianhydride (4) mit einer aufspaltbaren Dicyclopentadienyl-Gruppe. Diese Dianhydride lassen sich mit Epoxyharzen und mehrwertigen Dienophilen,



wie z. B. ungesättigten Polyestern, unter Vernetzung zu Produkten umsetzen, welche als Metallbindemittel Verwendung finden. Härter der Formel (5) mit Aminogruppen erhält man



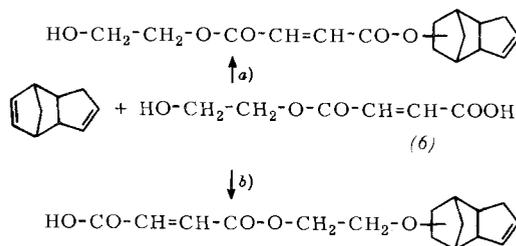
durch Dien-Synthese von Bis-dienen und Acrylsäurenitril nach katalytischer Hydrierung der Dinitrile. Als Zusatz zu flüssigem Epoxydgießharz auf Bisphenol-Basis ergeben diese Härter Festkörper mit guten mechanischen Eigenschaften.

R. Zimmermann und F. Reiners (Wiesbaden-Biebrich) diskutierten Struktur und Eigenschaften von dicyclopentadien-modifizierten ungesättigten Polyestern. Diese zeigen nach dem Anpolymerisieren von Styrol im Vergleich zu normalen ungesättigten Polyestern einige bemerkenswerte Eigenschaften: zum Beispiel können mit ihnen Filmüberzüge hergestellt werden, die schon nach kurzer Zeit ohne Zusatz von Wachs staubtrocken und klebfrei sind und sich nach einigen Stunden naß schleifen lassen. Hydroxyl- und Farbzahl sowie Reaktivität dieser ungesättigten Polyesterharze sind von der Veresterungstemperatur und dem Zeitpunkt des Einbaus des

Dicyclopentadiens abhängig. Durch quantitative Bestimmung der bei der alkalischen Verseifung der Polyester erhaltenen Spaltprodukte ließ sich zeigen, daß Dicyclopentadien in der Hauptsache wie folgt reagieren kann:

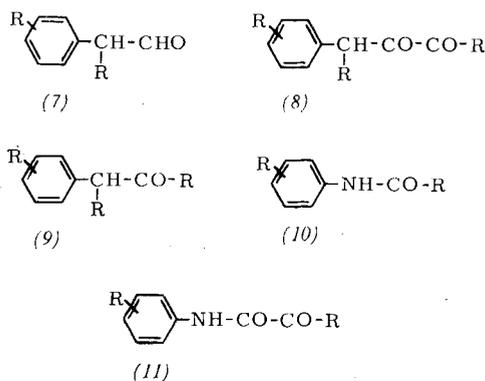
1. Das während der Veresterung durch Spaltung von Dicyclopentadien gebildete Cyclopentadien lagert sich an die Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids an, unter Bildung von Endomethylen-tetrahydrophthalsäure.

2. Der bei der Polykondensation aus Äthylenglykol und Maleinsäureanhydrid in erster Stufe entstehende Halbester (6) wird sowohl über die Carboxylgruppe als auch über die Hydroxylgruppe an Dicyclopentadien addiert:



Ob Dicyclopentadien nach 1) oder 2) in die Polyester eingebaut wird, hängt von der Temperaturführung während der Reaktion ab. Temperaturen zwischen 100 und 120 °C in der Anfangsphase der Kondensation und Zugabe des Dicyclopentadiens zu dem vorgebildeten Halbester (6) begünstigen den Einbau nach 2), während bei 180 °C Reaktion 1) bevorzugt ist. Reaktivität und mechanisches Verhalten der Harze sind am günstigsten, wenn der Einbau vorwiegend nach 2) erfolgt.

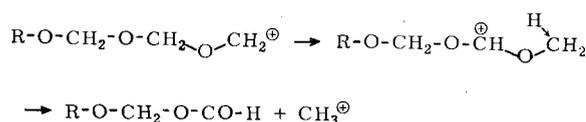
H. Hopff und E. K. Kleiner (Zürich, Schweiz) berichteten über Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren.  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen, die mindestens ein Wasserstoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoff oder  $\alpha$ -Stickstoff besitzen, stellen wirksame Polymerisationsinitiatoren für monomere Vinylverbindungen dar und wurden an Hand der Polymerisation von Methacrylsäureestern sowie der Copolymerisation ungesättigter Ester mit Vinylmonomeren näher untersucht. Die bisher in großer Zahl geprüften Verbindungen dieser Art zeigen eine in der Reihenfolge (7) bis (11) abnehmende Wirksamkeit:



Die höchste Wirksamkeit zeigen: Phenylformylessigsäurenitril, Hydratropaaldehyd, Phenylacetaldehyd, Methyl- und Äthylester der Phenylformylessigsäure, Phenylbrenztraubensäure und deren Ester sowie Benzylmethylglyoxal. Die Ketone (9), wie Desoxybenzoin, Benzylmethylketon und Benzyläthylketon wirken bedeutend schwächer. An Hand von  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen, deren Tautomere isolierbar sind, wurde gezeigt, daß trans- gegenüber cis-Enolen höhere Aktivität besitzen. Ketoisomere sind gegenüber cis- und trans-Enolen bedeutend schwächere Initiatoren. Die Polymerisationen werden mit Initiator Mengen von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent bei Temperaturen oberhalb 60 °C durchgeführt. Chinon, Diphenylpikrylhydrazyl und Nitroverbindungen wirken als starke Inhibitoren, während Hydrochinon kaum inhibierend wirkt. Spuren von Sauerstoff und UV-

Strahlung wirken aktivierend. Die Härtung von Polyester/Monomer-Lösungen verläuft mit  $\alpha$ -Phenylcarbonyl-Initiatoren im Vergleich zur Peroxydhärtung gleichmäßiger, und bei ähnlichen Gelier- und Härtungszeiten werden tiefere Spitzentemperaturen erhalten. Die Polymerisate besitzen zum Teil verbesserte mechanische Eigenschaften (z. B. höhere Schlagfestigkeit), müssen jedoch für optimale Härtewerte länger nachgehärtet werden.

H. D. Hermann (Frankfurt am Main) referierte über den Einfluß von Reglern auf die Trioxan-Polymerisation. Die Alkali-stabilität der bei der Polymerisation von Trioxan durch Regler verliehenen Endgruppen hängt vom eingesetzten Regler ab. So ergeben Wasser, Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride alkaliempfindliche Endgruppen, Alkohole und Carbonsäureester führen zu einer stabilen und einer instabilen Endgruppe. Acetale oder Äther ergeben zwei gegen Alkali stabile Endgruppen. Die erhaltenen Molekulargewichte liegen bedeutend tiefer als der Theorie entsprach. Diese Befunde sowie Versuche zur Regelung der Polymerisation des Trioxans durch verschiedene Kettenüberträger führten zur Annahme, daß während der Polymerisation als Nebenreaktion eine Hydridwanderung stattfindet:



Als neue Regler wurden Ester der Borsäure sowie alkylsubstituierte Aromaten beschrieben.

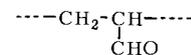
H. G. J. Overmars und G. M. Van der Want (Utrecht, Holland) berichteten über Organobleiverbindungen als Katalysatoren bei der Polyurethanschaumbildung. Zur Herstellung von Polyäther-Urethan-Schaumstoffen setzt man gewöhnlich einen Polyäther (MG 2000–3000) mit endständigen Hydroxylgruppen mit einem Diisocyanat um, wobei als Treibmittel eine leicht flüchtige Verbindung, z. B. Freon oder Kohlendioxid verwendet wird. Letzteres entsteht durch Reaktion des zugegebenen Wassers mit einer Isocyanat-Gruppe. Da die Isocyanat-Polyol- wie auch die Isocyanat-Wasser-Additionsreaktion langsam ablaufen, werden für beide Reaktionen spezifische Katalysatoren eingesetzt. Gewöhnlich verwendet man zur Beschleunigung der Isocyanat-Polyol-Reaktion organische Zinnverbindungen. Während in der Zinnreihe namentlich Verbindungen des Typus  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  Aktivität aufweisen und im technischen Schaumprozeß Verwendung finden, sind in der Bleireihe nur Vertreter vom Typus  $\text{RPbX}_3$  katalytisch aktiv. Die letztgenannte Verbindungsgruppe katalysiert beide Additions-Reaktionen größenordnungsgemäß in etwa gleichem Maße. Der Vorteil der Organobleiverbindungen in der Herstellung von Urethanschäumen liegt darin, daß kein tertiäres Amin als Kokatalysator mitverwendet werden muß.

A. Krieger (Emmenbrücke) diskutierte das Verhalten von Kupferverbindungen in Polyamid 6: Die bescheidene Licht- und Wärmebeständigkeit von Polycaprolactam und Nylon-6.6-Fasern läßt sich durch Zugabe geeigneter Stabilisator-systeme während der Herstellung verbessern. Die bekannteste Gruppe solcher Schutzmittel bilden Kupferverbindungen, die aber in der Polymerschmelze feste Ausscheidungen verursachen und das Polymer verfärben können. Da in technischen Anlagen zwischen verschiedenen Metallen Potentialdifferenzen bis zu 0,5 V auftreten können und die Leitfähigkeit des elektrolythaltigen Polyamids bei 260 °C bis zu  $10^3 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt, kann unter den üblichen Polymerisationsbedingungen durch Elektrolyse metallisches Kupfer abgeschieden werden. Sekundärreaktionen des Kupfersols führen zu Farbveränderungen im Polymer. Durch komplexe Bindung des Kupfers vor Beginn der Reaktion, z. B. durch Salicylsäure oder Thioglykolsäure, kann die Verfärbung unterbunden werden. Ein zweiter Weg zur Verbesserung der

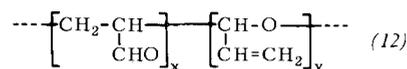
Farbbeständigkeit und der Stabilität des Polymeren besteht im Zusatz von Redoxsystemen wie z. B. Kaliumjodid zum Kupferacetat.

K. Elbel (Wesseling) berichtete über den Einsatz von speziellen Kunststoffen als Schildmaterial gegen ionisierende Strahlen. Die Abschirmwirkung von Kunststoffen gegen durchdringende Strahlung kann durch Zusatz von Füllstoffen verbessert werden. Schwermetalle (Blei, Wolfram und angereichertes Uran) oder deren Verbindungen eignen sich als Füllmaterial für Kunststoffe, die  $\gamma$ -Strahlen absorbieren sollen. Als Beispiel wurde die Absorptionswirkung bleigefüllter Epoxydharzplatten für  $\gamma$ -Strahlen verschiedener Energien diskutiert. – Für den Einfang thermischer Neutronen eignen sich Lithium-, Bor-, Cadmium- und Gadoliniumverbindungen. Beispielsweise werden Borcarbid und Cadmiumoxyd als Füllstoffe für Epoxydharze verwendet. – Schnelle Neutronen müssen erst auf thermische Energie gebremst werden, bevor sie absorbiert werden können. Zum Abbremsen dienen Stoffe hohen Wasserstoffgehaltes (Wasser, Polyäthylen). – Schließlich wurden die Bedingungen für eine verbesserte Strahlenbeständigkeit von Kunststoffen diskutiert. Aromatische Ringe verbessern die Beständigkeit; quartäre Kohlenstoffatome, Halogene, Polythiogruppen, aliphatische Äthergruppen und aliphatische Doppelbindungen wirken in umgekehrter Richtung.

R. C. Schulz (Mainz) berichtete über die ionische Polymerisation von Acrolein. Da monomeres Acrolein zwei verschiedene polymerisationsfähige Gruppen enthält (Vinyl- und Aldehydgruppe), die in Konjugation stehen, ist es möglich, aus Acrolein je nach Wahl der Katalysatoren und Versuchsbedingungen chemisch und physikalisch verschiedene Polymere zu erhalten. Durch radikalische Katalysatoren tritt praktisch nur eine Polymerisation an der Vinylgruppe ein. Dabei entstehen Polymere mit seitenständigen, sehr reaktionsfähigen Aldehydgruppen:



Die Verwendung von ionischen Katalysatoren führt zu Polymeren, die sowohl Carbonyl- als auch Vinylgruppen aufweisen und die sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich von den Radikalpolymerisaten unterscheiden. Schematisch kann die Struktur mit (12) angegeben werden:



Das Verhältnis  $x:y$  läßt sich je nach Katalysatortyp und Polymerisationsbedingungen innerhalb weiter Grenzen verschieben. Lösungsmittel haben einen erheblichen Einfluß auf die chemische Struktur der Polymerisate. Die Copolymerisation von Acrolein mit Vinylverbindungen ist mit radikalischen und mit ionischen Katalysatoren möglich. Es wurde eine neue Methode gefunden, um in zwei zeitlich getrennten Polymerisationsschritten räumlich vernetzte Copolymere zu erhalten. Dieses als Zweischritt-Copolymerisation bezeichnete Verfahren besteht darin, daß z. B. in einem Gemisch von Acrolein und Styrol durch einen selektiv auf das Acrolein wirkenden ionischen Katalysator (z. B. Natriummethylat) zuerst ein ungesättigtes Polymeres der Struktur (12) hergestellt wird, wobei das Styrol nur als Lösungsmittel dient. Nach Zusatz eines radikalischen Katalysators wird es in einer zweiten Reaktionsstufe mit dem Polyacrolein copolymerisiert. – Das Dimerisationsprodukt von Acrolein, das 2-Formyldihydropyran, läßt sich mit Hilfe ionischer Katalysatoren sowohl an der Vinyläthergruppe als auch an der Aldehydgruppe polymerisieren.

Der volle Text der Vorträge wird in der Zeitschrift *Chimia* im Frühjahr 1965 veröffentlicht werden.

[VB 878]