

aufgestellt. Hiezu gehen wir von Trägern der Konstruktion aus, welche in zwei zueinander senkrechten Hauptebenen der umschriebenen Kugeln liegen und je 2, 3, 4 bzw. 5 Punkte enthalten, die voneinander gleichweit (Abstand  $s$ ) entfernt sind. Die Endgleichungen enthalten nur  $s$ .

Am schönsten zeigt sich der Zusammenhang zwischen Tetraeder, Oktaeder und den 8- bzw. 10-Punkttern sowie die Bedeutung der Träger, wenn man in den allgemeinen Volumsgleichungen ein  $s$  durch  $2a$  (das ist die Spannweite der Träger) ausdrückt, dann verhalten sich bei gleichen Längen von  $s$  die Volumina dividiert durch die halbe Spannweite wie  $1 : 2 : 3 : 4$  oder mit anderen Worten, wie die Anzahl der Dreiecke, aus denen sich die Oberfläche dieser Körper zusammensetzt.

Hiermit ist eine gemeinsame Grundlage für die Grundkörper der räumlichen K. Z. 4, 6 und 8 gefunden.

Dies sollte ursprünglich die Einleitung zu einer größeren Abhandlung über diesen Gegenstand sein, die aber wegen drucktechnischer Schwierigkeiten später an geeigneter Stelle erscheinen wird.

## Über inhomogene Polymerisate.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Bei der Polymerisation, bzw. Mischpolymerisation von Divinylverbindungen entstehen zuweilen neben den normalen durchsichtigen, glasigen Polymerisaten undurchsichtig schaumige, blumenkohllartige Gebilde<sup>1,2,3</sup>. Ursachen hierfür sind noch nicht bekannt. Wir untersuchen die Erscheinung im System p-Divinylbenzol (p-D.)-Styrol zunächst bei kleiner p-D.-Konzentration und teilen einige der bisher gesicherten Ergebnisse kurz mit.

1. *Einfluß der Konzentration des p-D.* Bei 65° und mit 0,5% Benzoylperoxyd erhält man nach 24 Stunden bei Konzentrationen des p-D. unter 0,4% klare Polymerisate; bei 0,5% sind sie stark, bei 1% sehr stark inhomogen, bei 1,5% nur noch mäßig, bei 2% ganz schwach. Mit 3% p-D. ist die Masse wieder ganz klar. Die Polymerisate mit mehr als 0,5% p-D. geben an Benzol weniger als 1% ab, sind also nur noch quellbare, praktisch unlösliche Massen. Inhomogenitäten treten also nur

<sup>1</sup> H. Pohle, Kolloidchem. Beihefte 13, 1 (1921).

<sup>2</sup> W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Amer. Chem. Soc. 53, 4203 (1931). W. H. Carothers, J. E. Kirby, A. M. Collins, J. Amer. Chem. Soc. 55, 789 (1933).

<sup>3</sup> H. Staudinger, E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1628 (1935).

bei genügend stark vernetzten Proben auf und hier nur in einem verhältnismäßig engen Konzentrationsbereich des p-D.

2. *Der Quellungsgrad* des schaumigen Anteils ist kleiner als der des glasigen. Vom Polymerisat mit 1,0% p-D. enthielten, jeweils mit Benzol bei 20° gequollen: der glasige Bereich 20,1, der schaumige 31,6% Polymeres.

3. *Der Zeitbedarf* bis zum ersten Auftreten von weißen Pünktchen in der polymerisierenden Mischung beträgt

- für 0,5% p-D.: 10,4 Stunden; Polymerisationsumsatz 39%,
- für 1,0% p-D.: 5,7 Stunden; Polymerisationsumsatz 20,5%,
- für 1,5% p-D.: 9,2 Stunden; Polymerisationsumsatz 49%;

er ist also am geringsten in der laut 1. inhomogensten Masse.

4. *Der Entstehungsort* der ersten „Keime“ von Inhomogenitäten liegt häufig sichtbar an der Oberfläche von Bläschen, die sich durch die Volumskontraktion bei der Polymerisation in der polymerisierenden Masse bilden oder an der Berührungfläche mit der Gefäßwand; Variation der Gefäßform bestätigt diesen Befund. Vermutlich sind daher lokale Spannungsfelder für das Auftreten der Keime nötig.

5. Versuche über das *Wachstum des schaumigen Anteiles* (auch an Chloropren<sup>4</sup>, Isopren und Dimethylbutadien<sup>5</sup> beobachtet) wurden mit kleinen Stücken, als künstlichen „Keimen“, folgenden Polymerisates durchgeführt: 24 Stunden bei 100° mit 2,0% p-D. ohne Katalysator; sehr geringer glasiger Anteil; völlig durchpolymerisiert, praktisch unlöslich; Quëllkörper in Benzol bei 20° enthielt 53% Polymeres.

Die Keime wurden unter Sauerstoffausschluß zunächst in *reinem* Styrol (frei von p-D.!) wachsen gelassen, mit folgenden Ergebnissen:

Versuch Nr.	Anfangsgew. des Keimes (mg)	Temp. °C	Dauer Std.	Endgew. des Keimes (mg)	Rel. Zunahme des Keimes
13	9,4	20	18,3	267,6	2750%
14	25,0	60	16,5	135,1	503%
15	22,8	130	0,9	28,3	23%

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei 20° ist also um Größenordnungen höher als die Geschwindigkeit der homogenen thermischen Polymerisation; Temperatursteigerung vermindert diese Bevorzugung stark. Dagegen wirkt p-D. stark beschleunigend, wie folgender Versuch zeigt, in dem der Keim in einer Lösung von 0,12% p-D. in Styrol wuchs (vergl. Versuch Nr. 14!):

16	21,9	60	16,5	959,9	4280%
----	------	----	------	-------	-------

Die enorme und offensichtlich scharf spezifische Wirkung von p-D. kommt in den zwei letzten Zahlen noch gar nicht ganz zum Ausdruck, weil bei diesem Versuch das ganze vorhandene Monomere sicher schon vor Ablauf der Versuchsdauer umgesetzt war.

<sup>4</sup> W. H. Carothers, Trans. Far. Soc. 32, 39 (1936).

<sup>5</sup> J. P. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 205 (1939).

6. Die *Quellfähigkeit* des laut 5. durch Aufwachsen auf den künstlichen Keimen erhaltenen Materials wird charakterisiert durch die folgenden Gehalte von Quellkörpern in Benzol von 20° an Polymerem:

Versuch Nr.	13	14	15	16
Polymeres im Quellkörper	41%	28%	11%	28%

Die Quellfähigkeit der beiden bei 60° aufgewachsenen Polymerisate ist also bemerkenswerterweise unabhängig davon, ob *reines* Styrol aufwächst oder eine *Mischung mit 0,12% p-Divinylbenzol*. Die Quellung des bei 20° aufgewachsenen Polystyrols kommt der des Keimes selbst schon sehr nahe. Das bedeutet aber, daß man bei den schaumigen Polymerisaten aus dem Quellungsgrad nicht auf einen bestimmten Vernetzergehalt schließen kann, so wie es bei homogenen glasigen Polymerisaten möglich ist.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unter allen uns sonst bekannten Bedingungen die Polymerisation des Styrols ohne Vernetzergesetz zur Bildung löslicher Polymerisate führt. Wir erhalten also das auffällige Ergebnis, daß die schaumigen Polymerisate nicht nur durch ihre besondere Wachstumsfähigkeit ausgezeichnet sind, sondern außerdem die Fähigkeit haben, der aufpolymerisierenden Monovinylverbindung ihre spezifische Struktur aufzuprägen.

## Zur röntgenographischen Untersuchung der Verknäuelung gelöster Fadenmoleküle.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von O. Kratky, G. Porod und A. Sekora.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Wie in einer früheren Untersuchung des einen von uns gemeinsam mit *W. Worthmann*<sup>1</sup> gezeigt wurde, ist es möglich, an gelösten Molekülen organischer Substanzen intramolekulare Abstände zu messen, wenn diese mit schweren Atomen, z. B. Jod, markiert sind. Es wurde dort gezeigt, daß man durch Subtraktion der Diagramme von gleich viel Jod enthaltenden Lösungen des Dijodids und entsprechenden Monojodids das vom Wechselwirkungsanteil der Jodhanteln im Dijodid herrührende Diagramm isolieren kann. Die Intensität der Differenzkurve entspricht dann dem Ausdruck:

$$J \propto f^2 \frac{\sin x}{x}, \text{ wobei } x = \frac{4 \pi l \sin \vartheta}{\lambda};$$

<sup>1</sup> O. Kratky und W. Worthmann, Mh. Chem. 76, 263 (1947).