

keinerlei Rußabscheidung zu beobachten war. An den Schlüssen, die wir aus den Verbrennungswärmen der Polystyrole gezogen haben, ändert sich durch die kleine Korrektur nichts. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß unsere Werte für die Polystyrole jetzt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von *Roberts, Walton* und *Jessup*<sup>2</sup> bestimmten Wert von  $\Delta H^\circ = -1033,8$  kcal/Grundmol übereinstimmen. Den Messungen dieser Autoren liegt ebenfalls ein mit einer Benzoesäure vom National Bureau of Standards erhaltener Wasserwert zugrunde.

## Ultrarot-spektrographische Untersuchung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**J. W. Breitenbach** und **H. Tschamler**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Makromolekulare Mischpolymerisate aus Styrol und Chloranil werden bei Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd erhalten<sup>1, 2</sup>. Sie besitzen eine gewisse Analogie zu den Mischpolymerisaten aus ungesättigten Verbindungen und Sauerstoff. Die Doppelbindung in der Sauerstoffmolekel ist ersetzt durch die beiden Carbonyldoppelbindungen und den Kohlenstoffsechsring des Chinons. Der Bildung von hochmolekularen Peroxyden im Falle des Sauerstoffs entspricht die Bildung der hochmolekularen Tetrachlorhydrochinonäther<sup>3</sup>. Man muß die Beteiligung semichinonartiger, wachstumsfähiger Radikale bei ihrer Bildung annehmen<sup>4</sup>.

In Abb. 1 sind die Ultrarotabsorptionsspektren der Ausgangsstoffe Styrol und Chloranil, eines Mischpolymerisats sowie einiger interessierender Modellsubstanzen zusammengestellt. Sie wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer (Modell 12 C) unter Verwendung eines Natriumchloridprismas aufgenommen. Das Mischpolymerisat ist die Fraktion 1 aus der Arbeit von *Breitenbach* und *Renner*<sup>3</sup>. Seine Makromolekel enthält im Mittel 94 Styrol- und 80 Chloranilreste und wahrscheinlich 2 Benzoesäureester-Endgruppen. Die Mischung g besteht aus Tetrachlorhydrochinondiäthyläther, 1,3-Diphenylpropan und o-Brombenzoesäuremethyl-ester im Molverhältnis 12 : 6 : 1.

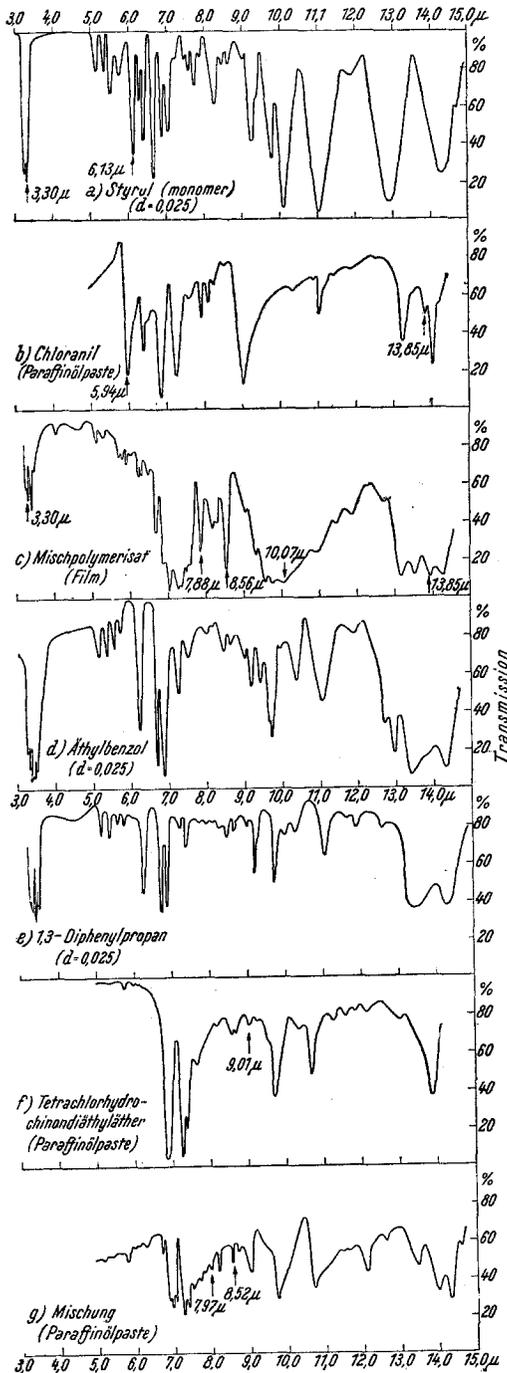
<sup>2</sup> *D. E. Roberts, W. W. Walton* und *R. S. Jessup*, *J. Polymer. Sci.* **2**, 420 (1947).

<sup>1</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 1088 (1943).

<sup>2</sup> *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, *Mh. Chem.* **80**, 463 (1949).

<sup>3</sup> *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, *Canad. J. Res., Sect. B* **28**, 507 (1950).

<sup>4</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, *Mh. Chem.* **81**, 95 (1951).



Man sieht, daß im Mischpolymerisat die Doppelbindungsabsorption des Styrols bei  $6,13\ \mu$  und die Carbonylabsorption des Chloranils bei  $5,94\ \mu$  verschwunden sind, während zum Beispiel sowohl die C,H-Absorption des Styrols bei  $3,30\ \mu$  als auch die Absorption des Chloranils bei  $13,85\ \mu$  (offenbar eine C—Cl-Absorption) im

Mischpolymerisat klar hervortreten. Die geringe Intensität der Absorption der Ätherbindung bei  $9\ \mu$  im Mischpolymerisat hat ihre volle Analogie in der schwachen Absorption der gleichen Wellenlänge im

Tetrachlorhydrochinondiäthyläther. Die Untersuchung der Ultrarotabsorptionsspektren ergibt somit eine unabhängige Bestätigung der auf chemischem Wege ermittelten Struktur der Mischpolymerisate.

Das Gemisch g aus Tetrachlorhydrochinondiäthyläther, 1,3-Diphenylpropan und Brombenzoesäureester im geeigneten molaren Verhältnis weist die meisten

Absorptionsstellen des Mischpolymerisats auf. Es fällt allerdings im Mischpolymerisat die größere Intensität der Banden bei

Abb. 1. Ultrarotabsorptionsspektren.

7,9 und  $8,5\mu$  auf, sowie besonders das Auftreten der starken Bande bei  $10,1\mu$  und die damit verbundene charakteristische Bandenverbreiterung in diesem Spektralbereiche. Eine genauere Auswertung der Spektren, besonders auch mit Berücksichtigung der Endgruppenfrage, wird später an einem umfangreicheren Versuchsmaterial erfolgen.

Das Ultrarotspektrometer wurde dem Institut aus Mitteln des *Marshall-Plans* zur Verfügung gestellt.

## Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. Wagner.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *F. Ehrenhaft*, der wegen widersprechender Resultate, die er selbst erhielt, und wegen widersprechender Resultate anderer Autoren bezüglich des abgeschiedenen Sauerstoffes bei der „Magnetolyse“ sich nicht sicher war, hat der Verfasser Untersuchungen über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes bzw. nicht magnetisiertes Eisen<sup>1</sup> durchgeführt; hierbei ergaben sich folgende Resultate: Bei Verwendung einer bestimmten Eisensorte (es war dies die gleiche Sorte, die von *F. Ehrenhaft* und Mitarbeitern bei ihren Versuchen verwendet wurde) als Polschuhmaterial war neben der durch Auflösung des Eisens in der Säure stöchiometrisch recht genau stimmenden Wasserstoffmenge stets etwas, im Mittel 0,05% Sauerstoff vorhanden. Waren die Eisenpolschuhe durch einen von außen angelegten sehr starken Alnicomagnet magnetisiert, so ergab sich neben dem durch die Zersetzung des Eisens mit der verdünnten Säure entstandenen Wasserstoff stets eine Sauerstoffmenge von im Mittel 0,4%. In keinem Falle konnte aber im Gegensatz zu den Versuchen von *F. Ehrenhaft* ein höherer Sauerstoffgehalt gefunden werden. Verfasser schlug in seiner ersten Mitteilung (loc. cit.) vor, daß, um diese so komplexen Fragen zu klären, Versuche mit *absolut sauerstofffreiem Eisen*, und zwar frei von Gasokklusionen und oxydischen Einschlüssen, gemacht werden müssen. Sowohl Herr Dr. *Blaha* vom I. Physikalischen Institut der Universität Wien (derzeit Leeds, England) als auch der Verfasser führten zwar Versuche unter Verwendung von spektralreinem Eisen als Polschuhmaterial aus (noch nicht veröffentlicht). Auch in diesen Fällen wurden im Mittel

<sup>1</sup> Mitt. chem. Forsch. Inst. 4, 29 (1950).