

Über einige Hafnium-haltige Phasen: HfAl_2 , Hf_5Sn_3
(Kurze Mitteilung)

Von

H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Wien

(Eingegangen am 26. Mai 1960)

Röntgenographische Untersuchungen an verschiedenen Hafnium-Legierungen wurden auf Grund von Schmelzproben durchgeführt. Die reinen Komponenten: Hafnium, Aluminium, Zinn und Blei wurden als Zweistoffe vorzugsweise in Verhältnissen angesetzt, welche den homologen Zirkonium-Legierungen entsprechen. Das Schmelzen von Preßlingen auf einer Korundunterlage erfolgte in Quarztiegeln unter Argon im Hochfrequenzofen, wie in einer vorhergehenden Arbeit beschrieben¹. Ein Angriff auf den Quarziegel ließ sich nicht beobachten.

Im System: Hafnium-Aluminium bildet sich als stabile Kristallart die zu ZrAl_2 isotype *Laves*-Phase (C 14-Struktur) mit den Gitterparametern: $a = 5,22$; $c = 8,62 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ und $c/a = 1,65$. Diese Werte sind, wie in der Regel, kleiner als die Parameter der entsprechenden Zirkonium-Phase. Die Existenz von Hf_5Al_3 als Hochtemperaturmodifikation ist wahrscheinlich. Es dürfte ähnlich wie bei Zr-Al noch eine Reihe weiterer Phasen bestehen.

Im System: Hafnium-Zinn tritt Hf_5Sn_3 mit D 8₈-Struktur auf. Die Gitterkonstanten sind: $a = 8,36$; $c = 5,67 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ und $c/a = 0,678$.

Ausführliche Angaben erfolgen später.

¹ A. Wittmann, H. Nowotny und H. Boller, Mh. Chem. **91**, 608 (1960).

**Einbau von aromatischen Lösungsmitteln bei der
Polymerisation von Vinylacetat**

(Kurze Mitteilung)

Von

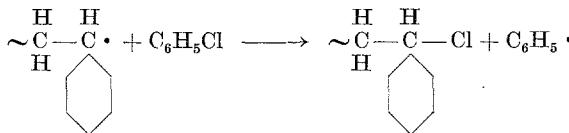
J. W. Breitenbach und G. Faltlhansl

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität
Wien

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

Bei der Polymerisation von Styrol in Lösung von Chlorbenzol wurde vor längerer Zeit festgestellt, daß kein analytisch nachweisbarer Einbau

des Lösungsmittels in das Polymere stattfindet¹, was zu dem Schluß führte, daß keine merkliche Kettenübertragung durch diese Substanz erfolgt. Immerhin ist es hier noch denkbar, daß doch eine Kettenübertragung nach



eintritt und das endständige Chloratom, besonders bei Gegenwart eines Überschusses des Monomeren als Acceptor, als HCl abgespalten wird, wodurch trotz Kettenübertragung ein halogenfreies Polymeres entstehen würde. Darum ist es besonders bemerkenswert, daß auch die Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines großen Überschusses von m-Dichlorbenzol ein praktisch chlorfreies Polymeres liefert², da hier auch eine eventuelle Chlorwasserstoffabspaltung keineswegs zur Entfernung des gesamten Chlors führen könnte. Nun ist bekanntlich das vom Styrol abgeleitete radikalische Kettenende verhältnismäßig wenig reaktionsfähig und es schien uns daher lohnend zu versuchen, ob mit anderen, in dieser Hinsicht günstigeren Monomeren vielleicht doch eine Reaktion zwischen wachsender Kette und Lösungsmittel sich chemisch nachweisen läßt.

Als erste Substanz haben wir für diesen Zweck Vinylacetat verwendet. Es wurden Versuche bei 60°C mit einem Molverhältnis von Lösungsmittel zu Monomerem 10:1, mit Azoisobutyronitril als Starter, ausgeführt und dabei die folgenden Polymeren erhalten:

mit Chlorbenzol:	(1)	$[\eta] = 14,6 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	Chlorgehalt 0,53%
	(2)	$15,9 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,43%
	(3)	$26,1 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,38%
m-Dichlorbenzol:	(4)	$10,7 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	1,30%
	(5)	$24,3 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,84%

Die $[\eta]$ -Werte wurden in Butanonlösung gemessen, die Chlorgehalte mikroanalytisch bestimmt. Es tritt tatsächlich, im Gegensatz zum Styrol, eine analytisch nachweisbare Reaktion zwischen wachsender Kette und den aromatischen Verbindungen ein.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Brombenzol als Lösungsmittel. Nach der Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades zu urteilen, hat es einen noch stärkeren Einfluß auf die Polymerisation als die Chlorverbindungen, die Polymerisate besitzen aber nur einen verschwindend kleinen Bromgehalt. Mit einem Molverhältnis Brombenzol zu Vinylacetat von 0,37 wurde z. B. ein Polymeres mit $[\eta] = 29$

¹ J. W. Breitenbach, Naturwiss. **29**, 708 (1941).

² J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. **88**, 810 (1957).

und einem Bromgehalt von 0,05% erhalten. Möglicherweise ist hier der oben beschriebene Übertragungsmechanismus mit anschließender Bromwasserstoffabspaltung vorhanden. Im Falle des Chlorbenzols und m-Dichlorbenzols muß nach unseren vorläufigen kinetischen Ergebnissen auch eine Addition der wachsenden Kette an den aromatischen Kern, wie sie von *Stockmayer* und *Peebles*³ schon für Benzol angenommen wurde, neben der Kettenübertragung in Betracht gezogen werden.

Weitere kinetische Versuche werden durchgeführt. Herrn *J. Zak*, Leiter des Mikroanalytischen Laboratoriums am hiesigen Institut, sind wir für die Durchführung der mikroanalytischen Halogenbestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

³ *W. H. Stockmayer* und *L. H. Peebles*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2279 (1953).

Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Kohler

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien

(Eingegangen am 17. Juni 1960)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen aus den zugehörigen binären berechnet werden können, ohne analytische Funktionen (wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar* o. ä.) zu benützen. Als Beispiel wird das System Methyläthylketon—n-Heptan—Toluol berechnet, an dem auch die bisher üblichen analytischen Methoden getestet wurden¹, und es wird praktisch vollständige Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen ternären Daten erzielt.

Die bisher gebräuchlichen Methoden^{2, 3} zur Berechnung thermodynamischer Daten ternärer Systeme aus binären benützten analytische Ausdrücke wie die Gleichungen von *Margules*, *van Laar*, *Redlich* und *Kister*. Nachdem schon in binären Systemen systematische Abweichungen

¹ *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag 1952; s. bes. Tab. 14, S. 189.

² *C. Black*, Ind. Engng. Chem. **51**, 211 (1959).

³ *S. R. M. Ellis* und *J. R. Bourne*, Internat. Sympos. Distillation, Brighton, England, 4.—6. Mai 1960.