

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Faraday-Society.

Cambridge, 26.—28. September 1935.

Vorsitzender: Präsident W. Rintoul.

Thema: Über Phänomene der Polymerisation und -kondensation.

Diese allgemeine Versammlung der Faraday-Society hatte viele Gäste aus Übersee veranlaßt, nach Cambridge zu kommen, ein Zeichen dafür, daß das gewählte Thema in wissenschaftlichen und industriellen Kreisen der ganzen Welt ganz besondere Beachtung fand. In der Tat zeigten die eingereichten Arbeiten und die Diskussionsvorträge, wie intensiv neuerdings in außerdeutschen Ländern dieses junge aussichtsreiche Gebiet von rein wissenschaftlichen, aber auch von wichtigen technischen Gesichtspunkten aus bearbeitet wird. Im Mittelpunkt der Arbeiten und Diskussionen*) standen folgende Probleme: die Reaktionskinetik und der Mechanismus der Polymerisations- und Polykondensationsprozesse, die Beziehungen zwischen den physikalischen (mechanischen) Eigenschaften synthetischer Hochmolekularer und der Größe und Gestalt der Makromoleküle, die kolloiden Erscheinungen und die chemische Konstitution linearer und dreidimensionaler Makromoleküle, die Polymerisation ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe zu synthetischem Gasolin von hoher Klopffestigkeit und zu höhermolekularen Ölen und Harzen, die Vorgänge bei der Polymerisation trocknender Öle, die Polykondensationserscheinungen z. B. bei der Bildung der Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehyd-Harze. Mit der Tagung verbunden war eine Ausstellung von technischen Produkten, davon seien genannt z. B. Methacrylsäure-esterpolymerisate, Polyvinylacetatfolien, Styrolpolymerisate (M-Polymerisat, Trolitul), gegossene helle Kunstharzplatten und -stangen, Phenol-Formaldehyd-Novolak, Kresol-Formaldehyd-Novolak, gegossene und gepreßte Körper (Becher, Stäbe, Schalen) aus hellen und dunklen Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehyd-Harzen mit und ohne Füller, hitzwiderstandsfestes Bakelite, Kresol-Formaldehyd-Lackharz in alkoholischer Lösung, Harnstoff-Formaldehyd-Sirup.

Einführende Ansprache von Prof. E. K. Rideal,
Cambridge:

Makromoleküle¹⁾ können sich bilden durch chemische Reaktion aus kleinen gleichen Molekülen oder auch aus Gemischen kleiner Moleküle oder aus kleinen Molekülen durch wiederholte Abspaltung, z. B. von Wasser oder Alkohol. Es interessiert uns besonders, etwas über die chemische Struktur und die Einheitlichkeit dieser Produkte und die Kinetik ihrer Bildung zu erfahren, ferner darüber, wie die physikalischen (bzw. mechanischen) Eigenschaften von der Struktur und der Homogenität abhängig sind. Von der synthetischen Seite aus mögen wir lernen, welchen Weg man einschlagen muß, um die schwerer zugänglichen biologischen Systeme genauer kennenzulernen. Drei Strukturtypen von Makromolekülen können voneinander unterschieden werden: 1. Lineare Makromoleküle [bezeichnet als Typus A_n oder $(AB)_n$]. Diese sind Produkte eines linearen Wachstums bei Polymerisations- und Kondensationsprozessen. Die Makromoleküle besitzen charakteristische Endgruppen, die die chemischen Eigenschaften stark beeinflussen und die zur Schätzung der durchschnittlichen Kettenlänge durch chemische Analyse (bei nicht zu hohen Molekulargewichten) herangezogen werden können, und deren Gegenwart öfters auch die Anwendung physikalischer Methoden

*) Auf die Diskussionen wird hier nicht eingegangen, weil diese nur wenig an dem Gesamteindruck der einzelnen Arbeiten ändern. Im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer allgemeiner Tagungen über analoge Probleme, kam in Cambridge mit aller Deutlichkeit der außerordentliche Fortschritt zum Ausdruck, der gerade in den letzten Jahren gemacht wurde. Bezüglich der Originalarbeiten, der Diskussionen, sowie einer nachträglichen Arbeit von Prof. Norrish (Cambridge) sei auf die kommende Sondernummer in den Trans. Faraday Soc. verwiesen.

¹⁾ Der Redner wies darauf hin, daß dieser Begriff von H. Staudinger stammt, dessen Ansichten Vortr. in grundsätzlichen Auffassungen weitgehend teilt.

(Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, der magnetischen Suszeptibilität, des Dipolmomentes) zum selben Zwecke möglich macht. Bei der Frage nach der Gestalt der linearen Makromoleküle ist es von Bedeutung, auf die Natur des die Kette aufbauenden Materials wie auch auf die des Lösungsmittels zu achten, weil von beiden die Gestalt der Kette abhängig sein muß. 2. Ringmakromoleküle, d. h. Makromoleküle, die aus hochmolekularen Ringen bestehen, die vielleicht als bifilare lineare Makromoleküle viel häufiger sind, als gewöhnlich angenommen wird. Ringschließung könnte besonders bei höherer Reaktionstemperatur das Ende eines Kettenpolymerisationsprozesses sein. 3. Dreidimensionale Makromoleküle, das sind solche, bei denen chemische Kreuzbindungen zwischen linearen Makromolekülen vorhanden sind. Als einfachstes Beispiel hierfür sind vielleicht die Hydrolyseprodukte der Kiesel säureester anzusehen. — Was die Reaktionskinetik all dieser Prozesse betrifft, so liegen bisher noch nicht genügend tiefgehende Untersuchungen vor, aus denen weitgehende Schlüsse gezogen werden könnten. Der Kettenreaktionsmechanismus bedingt verschiedene Analogien zu den Kettenreaktionen der klassischen Kinetik, nämlich: die Kettenstartreaktion, die Kettenwachstumsreaktion, Kettenverzweigung und den Kettenabbruch. Diese Reaktionsfolge führt wiederum zu drei verschiedenen Aktivierungsenergien. Das Auftreten von Makromolekülen mit Tausenden von Grundmolekülen in der Kette läßt darauf schließen, daß die Aktivierungsenergie des Kettenwachstums sehr viel kleiner ist als die Aktivierungsenergie der Startreaktion und sich mit zunehmender Kettenlänge relativ wenig ändert. Bei den Systemen, die fähig sind, dreidimensionale Makromoleküle zu liefern (Glyptalharze, Phenol-Formaldehyd-Harze), können offenbar durch vorsichtiges Leiten der Reaktion bei niedriger Temperatur lineare Makromoleküle mit wenig Kreuzbindungen erzeugt werden, und erst bei höheren Temperaturen und längerer Reaktionsdauer entstehen die unlöslichen Produkte mit vielen Kreuzbindungen. Bei der Startreaktion spielen oft Peroxyde eine große Rolle, aber auch die Wandlung der Reaktionsgefäß kann von Einfluß darauf sein, wie z. B. bei der Polymerisation des Formaldehyds. Lineare und ringförmige Makromoleküle sollten in geeigneten Lösungsmitteln molekular dispers in Lösung gehen, weil nur *van der Waalssche Kräfte* vom Lösungsmittel zu überwinden sind. Die Quellungserscheinungen zeigen sich hierbei abhängig von der Größe der Makromoleküle. Bei polymeren Produkten mit Kreuzbindungen sind diese Erscheinungen besonders interessant. Die Zahl der Kreuzbindungen und die Kettenlänge der Makromoleküle bestimmen die Löslichkeitseigenschaften und die Quellungserscheinungen. — Die Erfahrungen, daß die mechanischen Eigenschaften synthetischer Hochpolymerer, z. B. die Reißfestigkeiten, weit hinter den theoretischen Festigkeitswerten zurückbleiben, können in zweierlei Weise gedeutet werden. Erstens wird der Reißvorgang wahrscheinlich an einer „Lockerrstelle“ einsetzen, und zweitens scheint es möglich, daß Kreuzbindungen verhältnismäßig leicht aufgespalten werden, wenn eine örtliche Ringbildung im Makromolekül die Folge ist. Ein wichtiges, noch nicht genügend geklärtes Problem ist das der Kautschukelastizität. Hier kann es zu einer tatsächlichen Biegung der

$\begin{array}{c} | \\ -C-C- \end{array}$ Bindung kommen, deren Änderung um 1° der Größenordnung von 16 cal/g Mol entspricht. — Mit zunehmender Länge der Makromoleküle wird die Möglichkeit, echte molekular disperse Lösungen (Sol-Lösungen) herzustellen, immer geringer, weshalb es von größter Wichtigkeit ist, daß zu Molekulargewichtsbestimmungen, besonders nach der Viscositätsmethode, genügend verdünnte Lösungen herangezogen werden. Im Falle eines eukolloiden Polystyrols vom Molekulargewicht 100 000 müßte man eine Lösung verwenden, die etwa $25 \cdot 10^{-6}$ Liter Lösungsmittel pro g-Mol Substanz enthält, also etwa 10^{-8} molar ist.

I. Allgemeiner Teil.

Dr. J. H. de Boer, Eindhoven: „Der Einfluß von van-der-Waals-Kräften und Hauptvalenzkräften auf Bindungsenergie, Festigkeit und Orientierung unter besonderer Bezugnahme auf einige Kunstharze.“

Die Frage der gegenseitigen Orientierung von Molekülen durch den Einfluß der van der Waalschen Kräfte wird zuerst besprochen. Vorherrschend ist das Bestreben der Moleküle, soviel Nachbarn wie möglich um sich herum zu sammeln. Der Fall der gegenseitigen Lagerung zweier Benzolmoleküle wird genauer betrachtet. Die Sublimationsenergie von Benzol kann unter Verwendung von Näherungsformeln unter Vernachlässigung der Abstoßkräfte befriedigend berechnet werden. Dann werden theoretisch berechnete Festigkeitswerte von Steinsalz und von Phenol-Formaldehyd-Harzen mit den praktisch gemessenen verglichen. Unter Zugrundelegung einer Sekundärstruktur, wie Zwicky vorgeschlagen hat, und bei der Annahme, daß keine elektrischen Kräfte zwischen den Gitterblöcken vorhanden seien, ergibt die Rechnung immer noch einen viel zu hohen Wert (400 kg/mm² gegen 20 kg/mm²). Dies ist durch das Vorhandensein von „Lochstellen“ (Gitterdefekten) bedingt. Für ein vollständig durchpolymerisiertes Phenol-Formaldehyd-Harz liefert die Rechnung einen Festigkeitswert von 4000 kg/mm², bei Annahme irregulärer Blocks, die durch van der Waalschen Kräfte zusammengehalten werden, 35 kg/mm²; gemessen wurde 7,8 kg/mm². Dagegen findet man bei wohlorientierten Cellulosederivaten theoretisch die richtige Größenordnung der Reißfestigkeit. Der Youngsche Elastizitätsmodul erwies sich als von den im Harz vorhandenen van der Waalschen Kräften abhängig. Zuletzt wird für Polystyrol, unter Zugrundelegung von Staudingers allgemeiner Formel, die Orientierung der seitlichen Phenylgruppen gegen die Makromolekülachse theoretisch erörtert. Es ergibt sich, daß die Benzolringe senkrecht zur Richtung der aliphatischen Hauptvalenzkette stehen, was die von R. Signer beobachtete starke Strömungsdoppelbrechung gut verstehen läßt.

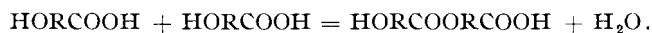
Dr. W. H. Carothers, Wilmington, Del., USA.: „Polymere und Polyfunktionalität.“

Definitionen. In der Literatur ist immer wieder die Ausdrucksweise zu finden, daß Polymere gleiche Zusammensetzung wie Monomere haben und daß Polymerisationsvorgänge in einer reinen Selbstaddition bestünden und charakteristisch für ungesättigte Verbindungen seien. Wenn man z. B. den von Staudinger und Mitarbeitern untersuchten Mechanismus der Bildungsweise von Polyoxyethylen aus reinem, trockenem Formaldehyd oder aus Formaldehyd in Gegenwart von Spuren oder von viel Wasser betrachtet, so sieht man, ähnlich wie im Falle der Polyesterbildung²⁾, daß der Reaktionsmechanismus das eine Mal über reine Polymerisation und das andere Mal über Polykondensation gehen kann. Es macht sich daher das Bedürfnis geltend, beide Erscheinungen noch allgemeiner zu definieren und dafür geeignete Bezeichnungsweisen einzuführen. So kann man Polymerisationsprodukte als intermolekulare Reaktionsprodukte bezeichnen, die funktionell fähig sind, unbegrenzt hochmolekular zu werden. Derartige Verbindungen sind dann: a) ungesättigte Verbindungen, b) cyclische Verbindungen, c) allgemein polyfunktionelle Verbindungen, wie x-R-y, wo x und y zu gegenseitiger Reaktion befähigt sind. Die formell polymerisierenden Verbindungen sind danach als polyfunktionelle Verbindungen anzusehen. Eine Doppelbindung oder ein Ring zählt hierbei als eine doppelte Funktion.

Die besonderen Eigenschaften Polymerer, Körnchen-Polymerer (granular polymers) und Polymerisation im lebenden Organismus. Die charakteristischen Eigenschaften Hochpolymerer sind ihre mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Elastizität, Zähigkeit, Biegsbarkeit und Härte. Darauf beruht ihre große technische Bedeutung, wie man auch ohne weiteres erkennt, wenn man an die natürlichen Hochpolymeren Cellulose, Wolle, Seide und Kautschuk denkt. Lebende Organismen müssen Gestalt und Zusammensetzung haben, Eigenschaften, die unter den organischen Verbindungen nur durch Hochpolymeren geliefert werden können

Merkwürdige Analogien zum lebendigen Wachsen findet man bei der Körnchen-Polymerisation. Man bringt z. B. an den Boden eines Einschmelzrohres einige Gramm flüssiges Chloropren zusammen mit etwas Catechol, das die Polymerisation verhindert, friert das Rohr ein, evakuiert und schmilzt es ab. Nun kann man, wenn man einen starken Lichtstrahl auf einen kleinen Fleck an der Spitze des aufgetauten Rohres einwirken läßt, an dieser Stelle die Polymerisation auslösen. Ohne weitere Lichteinwirkung beginnt nun dieser kleine Fleck blumenkohlähnlich aus dem Dampf zu wachsen, bis alles Chloropren verbraucht ist. Irgendein Teil dieser körnigen Masse wirkt, wenn er in flüssiges Chloropren getaucht wird, als Samen, von dem weiteres Wachstum ausgeht. Durch Stehen der Masse an der Laboratoriumsluft geht dieses polymerisationauslösende Vermögen erst nach mehreren Tagen verloren. — Eine Frage von besonderem Interesse ist, ob es einmal gelingen wird, natürliche Hochpolymere zu synthetisieren und zu finden, wie die Natur diese Stoffe selbst herstellt. Allgemein verlaufen Polymerisationen in zwei Hauptrichtungen, das eine Mal unter Ringbildung, das andere Mal unter Bildung langer Ketten. Für die biologischen Reaktionen sind Grenzflächenvorgänge sicher besonders wichtig, weil hier die Moleküle in bestimmter Orientierung reagieren können und so ein kettenförmiger Aufbau in bestimmter Aneinanderreihung leichter erfolgen kann, während cyclisierende Reaktionen nicht so leicht auftreten können.

Polyfunktionalität. Polymerisationen können eingeteilt werden in bifunktionelle und solche von höherer Ordnung. Ein Beispiel für eine bifunktionelle Reaktion ist folgende:



Die zwei reagierenden Monomeren liefern ein Dimeres, das die Hälfte der funktionellen Gruppen verloren hat. Analog ergibt sich, daß bei der Bildung des Trimeren die Reaktion zu 67 % vollständig und für das Tetramere zu 75 % vollständig ist. p sei der Grad (der Vollständigkeit) der Reaktion, x der Polymerisationsgrad, dann ist allgemein

$$p = 1 - \frac{1}{x}.$$

Die Beziehung zwischen der Funktionalität f und dem Reaktions- und dem Polymerisationsgrad lautet dann:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{x \cdot f}.$$

Bifunktionelle Reaktionen können nur zu linearen Polymeren führen, während Reaktionen höherer Funktionalität auch dreidimensionale Makromoleküle liefern können. Beispielsweise entstehen beim Erhitzen einer zweibasischen Säure mit Glykol nur lineare schnelzbare und lösliche Polymere, während durch Erhitzen einer zweibasischen Säure mit Glycerin stets die Möglichkeit vorhanden ist, daß dreidimensionale Kondensationsprodukte entstehen. Interessant ist festzustellen, welches in gewissen Fällen die minimale Menge erforderlicher chemischer Kreuzbindungen ist, um ein Produkt unlöslich zu machen. Nimmt man bei gutem Kautschuk das Vorhandensein von 5000 Doppelbindungen im Makromolekül an, so würden 0,04 % Schwefel genügen, um alle Makromoleküle miteinander zu verketten. Staudinger und Heuer haben gefunden, daß bei eukolloidem Polystyrol ein Gehalt von 0,01 % Divinylbenzol genügt, um ein unlösliches Polymerisat zu erzeugen.

Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung. Schätzungen der Molekulargewichte sind von allergrößter Bedeutung. Es besteht kein Zweifel, daß Staudingers Viscositätsmethode in dieser Beziehung von großem Wert ist. Eine gewisse Unsicherheit liegt nur darin, daß man die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität noch nicht genau genug kennt und deshalb immer bei niedrigen Konzentrationen arbeiten muß oder auf niedrige Konzentrationen zu extrapolieren hat. Dazu kommt noch, daß Hochpolymere immer Gemische verschiedener langer Makromoleküle sind. Die Eigenschaften der polymeren Gemische hängen nicht nur von der mittleren Moleküllänge ab, sondern auch von der mittleren Konzentration der einzelnen Makromolekülarten. Die viscometrische Methode mittelt meist anders als die osmotische Methode, und nur bei homogenen Produkten stimmen beide

²⁾ Vgl. Carothers u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 54, 761, 1559 [1932]; 55, 5031, 5043 [1933]; 57, 929 [1935].

Mittelungen überein³). Das beste Mittel zur Bestimmung der Inhomogenität ist zurzeit die Svedbergsche Ultrazentrifuge. Auch von theoretischen Standpunkt aus muß die Verteilung der Molekulargewichte in polymeren Produkten betrachtet werden. Dr. P. Flory hat im Laboratorium der E. I. du Pont de Nemours and Co. in Wilmington solche Berechnungen durchgeführt. Für den Fall eines linearen Kondensationspolymerisats ergeben sich nachstehende Zahlen: Bei Annahme eines Grundmolekulargewichtes von 100 und 98% vollständiger Reaktion ($p = 0.98$) ist das osmotische mittlere Molekulargewicht (number average weight) 5000 und das Maximum in der Verteilungskurve liegt auch bei diesem Wert. Aber nur 26% des Materials sind dem Gewicht nach unter einem Molekulargewicht von 5000, während 74% ein Molekulargewicht von 5000 und darüber besitzen. 40% des Materials haben ein Molekulargewicht über 10000. Schließlich ist das gewichtsmäßige mittlere Molekulargewicht (weight average molecular weight, viscosimetrisches mittleres Molekulargewicht) 9900. Für die mechanischen Eigenschaften Hochpolymerer ist auch die Gegenwart von Weichmachungsmitteln von großer Bedeutung.

Prof. K. Freudenberg, Heidelberg (nicht anwesend): „Die Kinetik des Abbaus langer Ketten von Cellulose und Stärke⁴).“

Die Ergebnisse neuer reaktionskinetischer Untersuchungen der Hydrolyse von Cellulose und Stärke mit 50%iger Schwefelsäure werden mitgeteilt, die frühere Messungen ergänzen und zeigen, daß einheitliche glucosidische Bindungen in Cellulose und analog in Stärke auftreten. Zechmeisters Cellotriose und -tetraose liegen in ihrem Verhalten, ebenso die Celloextrine von M. Bergmann und K. Heß, zwischen dem der Cellulose und der Cellobiose. Für die Celloextrine kann auf einen Polymerisationsgrad von etwa 30 geschlossen werden. Von den zwei Hauptbestandteilen der Kartoffelstärke hat das Amylopektin einen höheren Polymerisationsgrad als die Amylose.

Dr. H. Dostal und Prof. H. Mark, Wien: „Der Mechanismus der Polymerisation.“ (Vorgetragen von Dostal.)

Ausgehend von einer historischen Betrachtung wird hervorgehoben, daß es den systematischen Arbeiten vor allem von H. Staudinger, aber auch von anderen zu verdanken ist, daß man heute weiß, daß langkettige Verbindungen mit Molekulargewichten von vielen Hunderttausend durch Polymerisationsprozesse gebildet werden können. Es wird dann ein Überblick über das vorliegende experimentelle Material gegeben, das als Unterlage für die theoretische Diskussion des Mechanismus der Polymerisation benutzt wird. Betrachtet wird vorläufig erst der Fall der Kettenpolymerisation, und erst später sollen auch Kondensationsprozesse in die Untersuchung einbezogen werden. Die Diskussion der Kinetik der Polymerisation geht von der Annahme aus, daß eine langsame Keimbildungsreaktion vorliegt, der ein schnelles Wachsen der Molekülkette folgt. Als mögliche Seitenreaktionen werden hierbei beachtet: Isomeration, Kettendissoziation, Einwirkung der Keime aufeinander und die Bildung dreidimensionaler Makromoleküle. Der Einfluß von Katalysatoren auf beide Stufen der Hauptreaktion wird untersucht. Bei den für den Polymerisationsprozeß abgeleiteten Formeln ist sowohl der Fall einer monomolekularen wie einer bimolekularen Keimbildung zu grunde gelegt worden. Aus dem Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Unterlagen ergibt sich qualitative Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus, welche allerdings noch weiterer Verfeinerung bedarf.

Prof. J. R. Katz, Amsterdam: „Röntgenspektrographie von Polymeren, besonders solchen, die eine kautschukähnliche Dehnbarkeit besitzen.“

Die Tatsache der Existenz und der Möglichkeit zur Herstellung sehr langer Fadenmoleküle wurde zuerst von H. Staudinger erkannt, dessen Anschauungen in der ersten Zeit für

³) Vgl. hierzu auch W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 [1935].

⁴) Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 767 [1921], **63**, 1503, 193 [1932]; Liebigs Ann. Chem. **494**, 41 [1932]; „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933.

viele Physikochemiker deswegen nicht überzeugend waren, weil man nicht wußte, wie man sie mit den röntgenographischen Beobachtungen in befriedigende Übereinstimmung bringen kann. Der erste entscheidende Schritt hierzu wurde von Sponsler und Dore⁵) unternommen, die im Prinzip das heutige Modell der Kristallstruktur der Cellulose entwarfen, das nur von K. H. Meyer und H. Mark⁶), entsprechend den neueren Ergebnissen über die Struktur der Cellulosehauptvalenzkette, in bessere Übereinstimmung mit den röntgenographischen Beobachtungen gebracht zu werden brauchte. Besonders aufschlußreich waren aber dann die Arbeiten von G. Mie und J. Hengstenberg⁷), die in Zusammenarbeit mit Staudinger ausgeführt wurden. Am Beispiel nieder- und hochmolekularer Polyoxymethylene wurde hier eindeutig der Zusammenhang zwischen niedermolekularen Molekülgittern und den Makromolekülgittern aufgezeigt und so bewiesen, daß ein Makromolekül sich durch viele Elementarzellen hindurch erstrecken kann, indem eine Anzahl von Grundmolekülen eine Translationsgruppe bildet, die periodisch auf der Hauptvalenzkette wiederkehrt und deren Identitätsperiode aus den Röntgenogrammen z. B. als Faserperiode erhalten wird. (Diese Untersuchungen sind später durch Drehkristallaufnahmen von β -Polyoxymethylen-Einkristallen bestätigt und erweitert worden⁸), wodurch die von Katz noch angeführten Untersuchungen über den Kristallbau der Polyoxymethylene von E. Ott widerlegt worden sind, was J. R. Katz offenbar entgangen ist.) Später haben dann K. H. Meyer und H. Mark diese Vorstellungen auf andere Hochpolymere, wie Seidenfibrin, Kautschuk, Chitin, systematisch ausgedehnt⁹) und so einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Kristallstruktur hochpolymerer Naturstoffe geliefert. Die Kristallstrukturanalyse der synthetischen Hochpolymere ist voller interessanter Probleme. Eine Anzahl amorpher Stoffe unter ihnen, wie Kautschuk, geben im gedehnten Zustand charakteristische Faserdiagramme¹⁰). Vortr. ist der Auffassung, daß aus den Röntgenfaserdiagrammen mit Sicherheit nur die Identitätsperiode in der Faserachse zu bestimmen sei, und daß die Angaben über die beiden anderen Dimensionen der Elementarzellen in den meisten Fällen sehr unsicher seien. An kristallinen synthetischen Hochpolymeren sind außer den Polyoxymethylenen noch die Polyäthylenoxyde zu nennen, die von E. Sauter¹¹) untersucht wurden, wobei sich interessante allgemeine Schlüssefolgerungen ergaben. Die Polyester von W. H. Carothers, die auch kristallin sind, aber noch nicht eingehend untersucht wurden, sind wichtig, um eine Anzahl eigentümlicher Kristallisationseffekte aufzuklären. Der Vergleich der Röntgenspektren amorpher Polymerisate mit denen ihrer flüssigen monomeren Ausgangsstoffe ergab interessante Zusammenhänge. Entweder sind diese Spektren ganz verschieden voneinander, wie im Falle der Natrium-Polymerisate des Butadiens, des Polyvinylacetats, des Polyacrylsäuremethylesters oder aber es ist so, daß alle Interferenzen der monomeren Flüssigkeit auch im Diagramm des Polymeren auftreten und dazu außerdem noch ein charakteristischer „Polymerisationsring“ kommt, dem meist ein Netzebenenabstand von etwa 10 Å entspricht. Nach Angaben von Staudinger beträgt der seitliche Abstand parallel liegender Makromoleküle beim Polystyrol etwa 10 Å und beim Polyvinylacetat etwa 7 Å, was mit den experimentell festgestellten Netzebenenabständen der Polymerisationsringe gut verträglich ist. Durch Erwärmen elastisch gezeichnetes Polyvinylacetat liefert beim Dehnen kein Faserdiagramm, wohl aber zeigt sich eine äquatoriale Aufspaltung des Polymerisationsringes, was dafür spricht, daß diese Interferenz den seitlichen Fadenmolekülabständen auch zukommt. Das zuerst angedeihnte Kautschuk beobachtete Phänomen der Kristalli-

⁵) Colloid Symposium Monogr. **4**, 174 [1926].

⁶) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 [1928].

⁷) Z. physik. Chem. Abt. A **126**, 425 [1927]; Ann. Physik **84**, 245 [1927].

⁸) E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B, **18**, 417 [1932], Abt. B, **21**, 186 [1933].

⁹) Vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe.

¹⁰) J. R. Katz, Ergebn. exakt. Naturwissenschaften **13**, 1411 [1925]; siehe ferner das Buch „Die Röntgenspektroskopie als Untersuchungsmethode“, Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin 1934.

¹¹) Z. physik. Chem. Abt. B, **21**, 161 [1933].

sation gibt es auch bei einer Anzahl synthetischer Hochpolymerer. Es wurde beim Polyvinylalkohol von *F. Halle*¹²⁾ beobachtet. Nach *Fuller* und *Katz* erhält man von gedehntem Polyäthylentetrasulfid ebenfalls sehr schöne Faserdiagramme, aus denen wichtige Schlüsse über die Konstitution dieser Stoffe gezogen werden konnten. Ferner geben deutliche Faserdiagramme Polychloropren (genannt *Dupren*) und Polybromopren (nach *Carcthers* und *Kenney*¹³⁾), synthetischer Methylkautschuk (nach *Katz*), aber nicht synthetischer Isoprenkautschuk (*Katz*). Da ein gutes Faserdiagramm (mit schwachem amorphen Ring) nur bei einem guten Kautschuk möglich ist, kann aus der röntgenographischen Prüfung solcher Produkte auf ihre Qualität geschlossen werden. Der kautschukähnliche Zustand besteht nur in einem mehr oder weniger engen Temperaturintervall. Durch Quellung wird diese Temperatur heruntergesetzt. Eine befriedigende Erklärung des kautschukähnlichen Zustandes steht noch aus.

Prof. H. Staudinger, Freiburg i. Br.): „Über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen zu Hochpolymeren“^{14a)}.

Der Einfluß von Substituenten auf das Polymerisationsvermögen ungesättigter Verbindungen.

Bei ungesättigten Verbindungen, die eine $C=C$ -Bindung enthalten, oder Verbindungen mit einer $-C=O$ -Gruppe beobachtet man, daß das Polymerisationsbestreben sehr abhängig ist von den Substituenten, die der Doppelbindung benachbart sind. Eine qualitative Übersicht wird in einer Tabelle gegeben. Beispielsweise polymerisieren Isobutylen, Styrol, Butadien, Acrylsäuremethylester, Vinylmethylketon, Vinylacetat, Äthylen-dichlorid und Keten bedeutend leichter als Äthylen und Propylen. Andererseits polymerisieren Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Glyoxylsäuremethylester sehr leicht und dagegen Aceton, Benzaldehyd, Phosgen und Kohlendioxyd nicht. Bei den leicht polymerisierenden Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen sind die mit der Methylgruppe in β -Stellung reaktionsfähiger als die mit der Methylgruppe in α -Stellung. Spontan polymerisieren bei gewöhnlicher Temperatur Formaldehyd, Styrol, Acrylsäureester. Bei Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylbromid kann man die Polymerisation leicht durch Bestrahlung mit Licht bewirken, während andere ungesättigte Verbindungen wie Isobutylen, Anethol, Inden nur mit Katalysatoren (Borfluorid, Zinntetrachlorid, Floridaerde usw.) polymerisiert werden können. Gewisse polymerisierende ungesättigte Verbindungen liefern diniere, trimere, manchmal tetramere Produkte, andere jedoch Hochpolymere. Styrol kann mit geeigneten Katalysatoren zu Distyrol polymerisiert werden, spontane Polymerisation führt hingegen zu hochpolymeren Substanzen. Dimethylketen und Cyclopentadien verwandeln sich durch spontane Polymerisation in Dimere, während man durch Katalysatorpolymerisation auch hochpolymere Produkte gewinnen kann.

Die Bedeutung der synthetischen Hochpolymeren. Viele synthetische Hochpolymere wurden aus dem Grunde in Freiburg so eingehend untersucht, weil sie große Analogien zu hochmolekularen Naturstoffen liefern. Sie quellen stark und geben kolloide Lösungen, gehören also in die Klasse der lyophilen Kolloide. Durch Aufklärung der chemischen Konstitution synthetischer Hochpolymerer konnten wertvolle Schlüsse über die Konstitution hochmolekularer Naturstoffe wie Cellulose und Kautschuk gezogen werden, die in analoger Weise aus Makromolekülen aufgebaut sind. Vom technischen Gesichtspunkt aus erwecken die synthetischen Hochpolymere deswegen so große Beachtung, weil sie infolge ihrer physikalischen Eigenschaften als mehr oder weniger vollkommene Ersatzstoffe an Stelle der Naturstoffe Verwendung finden können. Es ist

sehr wahrscheinlich, daß gute synthetische Faserstoffe einmal gemacht werden können, denn die Festigkeit und die Elastizität der Naturstoffe ist in erster Linie von der Länge der Makromoleküle abhängig. Die Technik hat daher natürlicherweise großes Interesse an den Forschungen über die hochmolekularen Produkte und über die Natur der Polymerisationsprozesse.

Homöopolare und heteropolare Molekülkolloide. Zuerst wurden einfache synthetische Hochpolymere untersucht, bei denen die Aussicht bestand, die scheinbar so komplizierten Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und kolloiden Eigenschaften leichter und genauer aufzuklären zu können. So verhält sich Polystyrol in seinen Löslichkeits- und Quelleneigenschaften ähnlich wie Kautschuk. Das Polyvinylacetat hat kolloide Eigenschaften wie etwa die Celluloseacetate. Hochmolekulare hydroxylhaltige Verbindungen sind die Polyvinylalkohole. Im Gegensatz zu den hochmolekularen homöopolaren Kohlenwasserstoffen, Äthern und Estern stellt dann die Polyacrylsäure ein hochmolekulares heteropolares Molekülkolloid dar. Die Analogie zu den Naturstoffen kam so in der Wahl bestimmter synthetischer Hochpolymerer als „Modellsubstanzen“ für die Naturstoffe zum Ausdruck, an denen denn auch tatsächlich die grundlegenden gemeinsamen Eigenschaften erforscht werden konnten. Als Modell der Cellulose dienten die Polyoxymethylene; das Modell der Stärke waren die Polyäthyleneoxyde und die Polyvinylalkohole; Kautschukmodell war das Polystyrol, und als Eiweißmodell läßt sich polyacrylsäures Natrium ansehen.

Hemikolloide, Mesokolloide, Eukolloide. Je nach den Reaktionsbedingungen und der Natur des Monomeren entstehen bei den einfachen Polymerisationsprozessen Fadenmoleküle von ganz verschiedener Länge. Ein polymeres Molekül kann von zwei bis zu Tausenden von Grundmolekülen gebildet werden. Die höchstpolymeren bisher untersuchten synthetischen Hochpolymere enthalten 5000—10000 Grundmoleküle pro Makromolekül. Bei der Polymerisation z. B. von Styrol, Vinylacetat oder Acrylsäureester entstehen immer polymerhomologe Gemische, die also eine polymerhomologe Reihe von Makromolekülen darstellen. Als Hemikolloide bezeichnet man nun solche Polymere, die einen Polymerisationsgrad von etwa 20—100 haben oder ein Molekulargewicht bis ungefähr 10000 und eine Kettenlänge bis zu etwa 250 Å. Diese Substanzen lösen sich ohne Quellung, geben niederviscose Lösungen, die dem *Hagen-Poiseuilleschen* Gesetz folgen. Im reinen Zustand sind es pulvrig bis leimartige Massen, die brüchige und wenig feste Filme liefern. Die Mesokolloide haben einen Polymerisationsgrad von 100—1000 und Kettenlängen bis zu 2500 Å. Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen der Hemikolloide und der Eukolloide. Die Makromoleküle eukolloider Substanzen besitzen Polymerisationsgrade über 1000, und die längsten synthetisch dargestellten sind von einer Kettenlänge von rund 10000 Å = 1 μ. Die Eukolloide zeigen die charakteristischen Eigenschaften der lyophilen Kolloide. Sie quellen sehr stark, geben bereits in niedriger Konzentration hochviscose Lösungen und haben anormale Strömungsscheinungen der Lösungen. Im reinen Zustand sind sie zäh und hart oder hochelastisch und liefern hochwertige Filme. Beim Vereracken erhält man aus ihnen hemi- und mesokolloide Produkte. Während man es nur bei einer Anzahl von ungesättigten Verbindungen in der Hand hat, hemi-, meso- oder eukolloide Polymerate herzustellen, gelang es bei anderen Verbindungen bisher nur, hemikolloide Produkte zu erhalten. Für die Technik ist die Kenntnis von Polymerisationsgraden (wie auch des Verlaufs der Polymerisationsprozesse) von allergrößter Bedeutung, denn die physikalischen (bzw. mechanischen) Eigenschaften von hemi-, meso- und eukolloiden Produkten sind sehr verschieden voneinander, und davon ist natürlich die technische Verwendbarkeit im hohen Maße abhängig. Eine Übersicht der bisher in Freiburg genauer untersuchten synthetischen Hochpolymeren wird in einer Tabelle gegeben. Diese enthält nähere Angaben über Polyisobutylen, Polystyrol, Polybutadien, Polyanethol, Polyinden, Polycyclopentadien, Polyvinylbromid, Polyisopropenylmethylketon, Polyvinylacetat, Polyacrylsäuremethylester, Polyacrylsäure, Polydimethylketen, Polyoxymethylene. Man sieht daraus, wie verschieden die Eigenschaften der synthetischen Hochpolymeren sein können. Durch die Möglichkeit, Gemische

¹²⁾ Kolloid-Z. **69**, 324 [1934].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 4203 [1931], **54**, 497 [1932].

*) Anm. der Redaktion: Wir bringen das Referat dieses Vortrages aus besonderen Gründen und ausnahmsweise in dieser ausführlichen Fassung.

^{14a)} 120. Mitteilung „Über hochpolymere Verbindungen“. Vgl. das Buch „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Springer, Berlin 1932, und die späteren Arbeiten „Über hochpolymere Verbindungen“.

polymerisieren zu können, wird die Zahl der synthetischen Hochpolymeren noch weiter vergrößert. Hierbei tritt in manchen Fällen auch eine Substanz in den Polymerisationsprozeß mit ein, die für sich allein nicht polymerisiert (Beispiel: Mischpolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Styrol). Dieses Gebiet interessiert heute die Technik ganz besonders, wie zahlreiche neue Patente aufzeigen^{14b)}.

Der Polymerisationsprozeß. Bei Polymerisationsprozessen ist zu unterscheiden zwischen echten Polymerisationen und kondensierenden Polymerisationen. Letztere sind mit einer Wanderung von Atomen z. B. von Wasserstoff verbunden, was bei echten Polymerisationen nicht vorkommt. Die Bildung wirklich hochpolymerer Stoffe ist mit einem charakteristischen Kettenpolymerisationsprozeß verbunden. Ein aktiviertes Molekül („aufgerichtete Doppelbindung“) ist imstande, in einer Kettenreaktion die Anlagerung zahlreicher weiterer Moleküle zu bewirken, bevor die Aktivität dieses Komplexes verlorengreht. Dies wird bestätigt durch folgende Beobachtungen: Polyacrylsäure ist unlöslich in monomerer Acrylsäure. Wenn man die allerersten Spuren ausfallender Polyacrylsäure untersucht, so sind sie bereits sehr hochmolekular, während der flüssige Rest aus reiner Acrylsäure besteht. Polystyrol ist dagegen in monomerem Styrol löslich, weshalb durch Polymerisation allmählich eine hochviscose Masse entsteht, die schließlich in ein glasartiges Gel übergeht. *W. Frost* hat durch Ausfällen mit Alkohol aus polymerisierendem Styrol zu verschiedenen Zeiten Polystyrol entnommen. Es ergab sich, daß die bereits in den ersten Augenblicken gebildeten Mengen Polystyrol schon sehr hochmolekular waren. Die nach *W. H. Carothers* durch Polykondensation von zweibasischen Säuren mit Glykolen entstehenden Hochpolymeren sind dagegen nicht eukolloid, weil mit zunehmender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit für weitere Kondensation immer mehr abnimmt. Deswegen konnten nur Produkte mit Molekulargewichten bis zu 30000 nach dieser Methode erhalten werden.

Die Konstitution synthetischer hochmolekularer Produkte. Anfänglich wurde viel darüber diskutiert, ob die Hochmolekularen aus Makromolekülen oder aus Micellen kleinerer Moleküle aufgebaut seien. Der Beweis für die makromolekulare Struktur wurde erstmalig im Falle der Polyoxy-methylene erbracht. Eine andere Frage war die, ob die kolloiden Eigenschaften der Lösungen und ihre hohe Viscosität sowie das hohe Quellungsvermögen dieser Stoffe auf einer micellaren Struktur oder aber auf einer makromolekularen Struktur der Stoffe beruht. Die makromolekulare Struktur der Kolloidteilchen konnte in der entsprechenden Art bewiesen werden, wie die Struktur der niedermolekularen organischen Verbindungen bewiesen wird. Der wichtigste Beweis für die makromolekulare Struktur der Hochpolymeren besteht in der Überführung polymerhomologer Reihen in polymeranaloge Reihen. Man kann hemikolloide Polystyrole in Hydropolystyrole gleichen Polymerisationsgrades überführen. In derselben Weise läßt sich Kautschuk in Hydrokautschuk, Cellulose in Celluloseacetat und Nitrat, Celluloseacetat in Cellulose verwandeln, ohne daß eine Änderung des Polymerisationsgrades eintritt.

Bestimmung des Molekulargewichtes hochpolymerer Stoffe. Kryoskopische und ebullioskopische Methoden lassen sich mit einiger Sicherheit nur auf hemikolloide Produkte anwenden und versagen bei den Meso- und Eukolloiden. Molekulargewichte von meso- und eukolloiden Produkten können bestimmt werden nach der viscosimetrischen, der osmotischen und der ultrazentrifugalen Methode. Das Viscositätsgesetz

$$\eta_{sp(gd.mol.)} = k_m \cdot M$$

gilt nur für Stoffe mit Fadenmolekülen und für genügend verdünnte Lösungen. Die neuerdings von *G. V. Schulz* an Nitrocellulosen und Methylcellulosen osmotisch bestimmten Molekulargewichte stimmen mit den viscosimetrischen gut überein. Bei synthetischen Hochpolymeren ist im Falle der Polyäthylenoxyde auch noch ziemliche Übereinstimmung von osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichten vorhanden, dagegen sind die Diskrepanzen im Falle einiger Polystyrole groß. Hier stimmen aber osmotische und ultrazentri-

fugale Bestimmungen überein, während nach der viscosimetrischen Methode viel kleinere Werte gefunden werden. Diese Unstimmigkeiten können aber nicht als Ungenauigkeit der Viscositätsmethode hingestellt werden, denn es hat sich ergeben, daß diese synthetischen Hochpolymeren nicht aus einfachen Fadenmolekülen bestehen, wie ursprünglich angenommen wurde, sondern daß sie eine kompliziertere Struktur besitzen. Viscositätsmessungen eignen sich zur Bestimmung von Molekülkettenlängen, die osmotischen Methoden geben dagegen vollständige Molekulargewichte.

Zu den Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften, den kolloiden Eigenschaften Hochpolymerer und der Kettenlänge ihrer Moleküle. Wie schon erwähnt, besitzen homöopolare hemi-, meso- und eukolloide Hochpolymere ganz charakteristische Eigenschaften. Die Eigenschaften heteropolarer Molekülkolleide sind dagegen sehr verschieden von denen der homöopolaren, selbst wenn gleiche Kettenlänge der Makromoleküle vorhanden ist. Diese Eigenschaften sind nämlich in hohem Maße von der Elektrolytkonzentration abhängig, die eine mehr oder weniger starke Schwarmbildung unter den Fadenionen hervorruft. Bei großem Elektrolytüberschuß kann die Schwarmbildung so weit zurückgedrängt werden, daß eine viscosimetrische Molekülängenbestimmung ausgeführt werden kann.

Einteilung der organischen Kolloide auf Grund der Struktur der Hochmolekularen. Die Aufklärung der Struktur der Hochpolymeren führt auch zu einer neuen Klassifizierung organischer kolloider Systeme, nämlich in Micellkolloide und Molekülkolleide. Das unterscheidende Merkmal ist hier die Gestalt der Kolloidteilchen, die die Viscosität und andere physikalische Eigenschaften der Lösungen im wesentlichen beeinflußt. Micellkolloide haben annähernd kugelige Teilchen (und werden deswegen auch Sphärokolloide genannt), während die Molekülkolleide aus Makromolekülen als Kolloidteilchen bestehen. Für die Lösungen von eukolloiden Makromolekülen ist der Lösungszustand der „Gel-Lösung“ besonders charakteristisch, er kommt bei niedermolekularen Verbindungen gar nicht vor. Im Gelzustand besitzen die langen Makromoleküle keine ungestörte freie Beweglichkeit mehr, so daß mit zunehmender Konzentration die Viscosität in immer stärkerem Maße ansteigt. Der Unterschied im viscosimetrischen Verhalten von Micellkolloiden (Sphärokolloiden) und Molekülkolleiden zeigt sich sehr schön beim Vergleich einer Latexlösung von Polystyrol oder Kautschuk mit einer gleichkonzentrierten Lösung z. B. in Benzol. Eine 1%ige wäßrige Polystyrol-Latex-Lösung hat eine spezifische Viscosität von 0,027 (Molekulargewicht des Polystyrols = 750000), die gleich konzentrierte Lösung desselben Polystyrols in Benzol besitzt eine spezifische Viscosität von 180.

Dr. R. Houwink, Eindhoven:

a) „Die Festigkeit und der Elastizitätsmodul einiger amorpher Materialien und deren Beziehung zur inneren Struktur“¹⁵⁾.

Vortr. geht von den allgemeinen Festigkeitseigenschaften und dem Elastizitätsmodul aus und bringt anschließend die wichtigsten Theorien über die innere Struktur amorpher Körper wie Asphalt, Phenol-Formaldehyd-Harz, Glas. Im besonderen werden die elastischen Eigenschaften härtbarer Kunstharze untersucht. Bei einer Temperatur von -195° ergab sich für den Elastizitätsmodul eines Phenol-Formaldehyd-Harzes ein Wert von 1050 kg/mm^2 und für die Zugfestigkeit ein Betrag von $7,8 \text{ kg/mm}^2$. Diesen Werten werden die entsprechenden von Cellulose, Polystyrol, Glas und Stahl gegenübergestellt. Um zu erklären, warum die experimentell ermittelte Festigkeit des Phenol-Formaldehyd-Harzes nur den 550. Teil des für Hauptvalenzverbindungen berechneten Festigkeitswertes beträgt, wird eine Lockerstellentheorie eingeführt. Aus der Tatsache, daß der Young-Modulus $1/10$ des berechneten Betrages ist, kann geschlossen werden, daß außer Hauptvalenzkräften auch Nebenvalenzkräfte für die Festigkeit der Kunstharze in Betracht zu ziehen sind.

¹⁵⁾ Vgl. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften u. Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934.

^{14b)} Vgl. die Patentübersicht von E. Sauter, Koll.-Z. 71, 356 [1935].

b) „Hohe Elastizität dreidimensional polymerisierter amorpher Materialien und deren Beziehung zur inneren Struktur.“

An Hand des Literaturmaterials wird eine Beschreibung der Phänomene hoher Elastizität gegeben. Darauf werden die Beziehungen näher untersucht, die zwischen dem maximal in einem elastischen Material aufspeicherbaren elastischen Energie und dem Energieinhalt bestehen. Im einzelnen geht der Vortr. auf die elastischen Eigenschaften der härzbaren Phenol-Formaldehyd-Harze ein. Bei diesen kann eine Elastizität bis 240% bei 120° in einem bestimmten Stadium der Kondensation beobachtet werden, die auch von Bedeutung für die Eigenschaften des unlöslichen dreidimensionalen Molekülnetzwerkes ist. Auch bei Materialien wie Glas und Asphalt kommt hohe Elastizität vor, die allerdings nur 10—20% Dehnung umfaßt. Es scheint, daß die hohe Elastizität der beschriebenen Materialien mit einer absoluten Viscosität von der Größenordnung von 10^{11} — 10^{13} Poise in Verbindung gebracht werden kann. Bei dem Versuch, eine rohe Erklärung der Elastizität von Asphalt, Phenol-Formaldehyd-Harzen und Glas zu geben, wird von dem Energieinhalt der inneren Bindungen einer Molekülnetzstruktur ausgegangen.

Prof. Kurt H. Meyer, Genf: „Anorganische Substanzen mit kautschukartigen Eigenschaften“¹⁶⁾.

Vortr. berichtet über neue Untersuchungen über den elastischen hochpolymeren Schwefel und über elastisches hochpolymeres Phosphornitrilchlorid, die beide große Analogien zu den elastischen organischen hochpolymeren Verbindungen aufweisen. Der gewöhnliche Schwefel S_8 geht bei der Polymerisation in langketigen Schwefel S_n über, dessen unbekannter Polymerisationsgrad recht hoch sein muß, wie die elastischen Eigenschaften beweisen und die Beobachtungen, daß der gedehnte amorphe Schwefel ein Faserdiagramm liefert. Auch lassen sich beim Schwefel eigenartige Polymerisations- und Depolymerisationsvorgänge beobachten, die sehr an die organischen Polymerisationen erinnern. Das von Stokes entdeckte Polyphosphornitrilchlorid sieht äußerlich wie leicht vulkanisierter Kautschuk aus. Auch diese Substanz liefert im gedehnten Zustand ein charakteristisches Faserdiagramm und wird beim Entspannen wieder amorph. Die Analogie im Verhalten zum Kautschuk geht sehr schön aus der Zugspannungs-Temperaturkurve bei 200% Dehnung hervor.

Dr. G. Salomon, Zürich: „Die Kinetik der Ringbildung und der Polymerisation in Lösung“¹⁷⁾.

Vortr. berichtet über aufschlußreiche theoretische Untersuchungen über die Ringbildung und Polymerisation von Halogenalkylaminen in Lösung und deren Reaktionskinetik. Beispielsweise ist die Halbwertszeit der Bildung eines 5-Ringes aus dem Bromamin in Wasser bei 25° ungefähr 1 sec und in Toluol etwa einige Minuten. Bei derselben Temperatur beträgt in wässriger alkoholischer Lösung die Halbwertszeit der Bildung eines 14gliedrigen Ringes 2 Monate und in Toluol 33 Jahre. Im Gegensatz hierzu ist die intermolekulare Polymerisation zu einer Kette ziemlich unabhängig von der Kettenlänge, wird aber auch vom Lösungsmittel beeinflußt. Es wird eine Theorie der irreversiblen Ringschlußreaktionen aufgestellt, die an einer Anzahl von Beispielen geprüft wird. Ableitungen über die Gestalt der Moleküle in den verschiedenen Lösungsmitteln schließen sich an. Zum Schluß werden die untersuchten Ringschlußreaktionen mit anderen Ringschlußreaktionen (von Bennet, Ziegler, Carothers) verglichen.

Dr. C. E. Bawn, Manchester: „Die Kinetik von Polymerisationsreaktionen.“

Den Ausgang der theoretischen Betrachtungen bildet der sogenannte sterische Faktor bei bimolekularen Assoziationsreaktionen. Aus der Anwendung der „Übergangszustandsmethode“¹⁸⁾ (transition state method) zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich eine einfache Erklärung

des sterischen Faktors in Form der Wahrscheinlichkeit des Übergangszustandes. So sind dann für einige Polymerisationsreaktionen sterische Faktoren numerisch ermittelt worden. Wenn man annimmt, daß den Polymerisationsprozessen ein Kettenreaktionsmechanismus zugrunde liegt, so folgt, daß die Größe und Länge des Moleküls durch den sterischen Faktor bestimmt wird.

G. Gee, Cambridge: „Polymerisation in monomolekularer Schicht.“

Der Zweck dieser Untersuchungen war, Beiträge zu liefern, die ein besseres Verständnis der Reaktionen in trocknenden Ölen ermöglichen. Die Untersuchungen wurden mit der Morrelischen¹⁹⁾ Maleinsäureanhydridverbindung der β -Eläostearinsäure ausgeführt. Aus Benzollösung wurden monomolekulare Filme auf H_2SO_4 gespreizt. Dann wurde mit Hilfe einer Langmuirschen Torsionswaage und durch Messung des Phasengrenzflächenpotentials der Vorgang der Polymerisation und Isomerisation näher verfolgt. Es ergab sich, daß der Polymerisationsprozeß mit der Reaktion zweier verschieden stabiler Oxydationsprodukte in Verbindung zu bringen ist, deren Aktivierungsenergien 5000 und 20000 cal betragen. Es wird dann gezeigt, daß die beobachtete Form der Polymerisationsgeschwindigkeitskurven berechnet werden kann, wenn man die Annahme zugrunde legt, daß der Polymerisationsvorgang eine Kettenreaktion ist, bei der die Ketten durch den Einfluß eines sterischen Faktors abgebrochen werden. Es wurde weiterhin der Einfluß zweier verschiedener Arten von Katalysatoren studiert, nämlich solche, die dem wässrigen Substrat zugesetzt wurden und solcher, die unmittelbar in den monomolekularen Film gegeben wurden. Im letzteren Fall verhindern zugesetzte Ester (besonders gesättigte) eine Polymerisation.

Dr. J. Farquharson, London: „Magnetismus und Polymerisation.“

Da die Polymerisationsprozesse mit einer Änderung der magnetischen Suszeptibilität verbunden sind²⁰⁾, lassen sie sich durch die Messung dieser Größe relativ leicht verfolgen. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, ändert sich die Massensuszeptibilität entlang einer Kurve, die normalerweise die Gestalt einer Hyperbel besitzt. Wenn die Polymerisationsgrade nicht zu groß werden, dann lassen sie sich rechnerisch ermitteln durch die Anwendung von Pascals atomaren Suszeptibilitätswerten und konstitutiven Konstanten. Diese Werte können auch benutzt werden, wenn eine Trennung der Polymeren durchführbar ist, um die Änderung der Suszeptibilität zu erklären.

II. Spezieller Teil.

Dr. A. E. Dunstan, London: „Neue Fortschritte in der thermischen Polymerisation und Kondensation gasförmiger Kohlenwasserstoffe.“

Vortr. berichtet über die große technische Bedeutung der Polymerisationsprozesse für die Kraftstoffindustrie. Hier ist die Überführung gasförmiger Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe in flüssige Produkte ein Problem von größter Wichtigkeit wegen der ungeheuren zur Verfügung stehenden Rohstoffmengen. Die augenblicklich jährlich erzeugte Menge an Crackgasen beträgt schätzungsweise 300 000 Millionen Kubikfuß, und die daraus gewinnbare Menge an Olefinkohlenwasserstoffen beziffert sich auf etwa 16 500 Millionen Kubikfuß Äthylen, 2000 Millionen Kubikfuß Propylen, 11 000 Millionen Kubikfuß Butylen. Die Polymerisation der Olefine steht als Problem daher an erster Stelle. Vortr. führte solche Untersuchungen unter den verschiedensten Bedingungen im halbtechnischen Umfange durch. Ohne Katalysator bei Atmospärendruck und 750—800° verwandelt sich nach Dunstan, Hague und Wheeler²¹⁾ Äthylen leicht in Butylen, das weiter dehydriert wird zu Butadien, aus dem mit mehr Äthylen Cyclohexen und schließlich Benzol entstehen. Die Ausbeuten

¹⁶⁾ Vgl. Helv. chim. Acta **17**, 108 [1934], **18**, 570 [1935].

¹⁷⁾ Vgl. Ruzicka, ebenda **9**, 230 [1926]; Freundlich u. Salomon, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 355 [1933]; Ziegler, Eberle u. Ohliner, Liebigs Ann. Chem. **504**, 94 [1933].

¹⁸⁾ Vgl. Polanyi u. Wigner, Z. physik. Chem., Haber-Band 1928, S. 439.

¹⁹⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **50**, 27 [1931].

²⁰⁾ Vgl. Philos. Mag. J. Sci. **14**, 1003 [1932].

²¹⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **50**, 313 [1931], **51**, 131 [1932].

betrugen bei diesen Versuchen 36—40% Umwandlung in flüssige Reaktionsprodukte, unter denen sich auch eine merkliche Menge Styrol befand. Bei Temperaturen zwischen 350 und 600° und höherem Drucke treten mit oder ohne Katalysator mit Äthylen echte Polymerisationen ein. Diese flüssigen Polymerisate haben leicht strohfarbenes Aussehen und sind klar. Das Siedeintervall, das natürlich abhängig von Reaktions-temperatur und Reaktionsdruck ist, liegt bei einem spez. Gewicht von etwa 0,75—0,77 (15°) mit 80—86% unter 200°. Es sind Kohlenwasserstoffe mit 3—8 C-Atomen. Die Fraktion um 39° herum enthieilt 75—80% Olefine, die Fraktion bei 120° nur 50% Olefine. Produkte mit konjugierten Doppelbindungen waren nicht anwesend. Ein Hauptziel der Polymerisation von Äthylen und den andern gasförmigen Olefinen ist die Erzeugung von klopfestem Gasolin. Die Polymerisation zu Gasolin wird fast ausschließlich unter Anwendung von Katalysatoren durchgeführt. Als geeignete Katalysatoren werden z. B. erwähnt: Silicium, Kupfer, Edelmetalle, Borfluorid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid. Mit Hilfe von Borfluorid und Nickel läßt sich die Polymerisation des Äthylen so leiten, daß man hohe Ausbeuten an Butylenen erhält. Silicagel wirkt als guter Katalysator für die Bildung von Aromaten aus Propylen. Orthophosphorsäure wurde von *Ipatieff* mit Erfolg zur Polymerisation der Olefine angewandt. Die Reaktion geht hier über intermediäre Phosphorsäureesterstufen. Nach diesem Verfahren entstehen gute Ausbeuten bei der Polymerisation der Propylene und Butylene, wobei dimere und trimere Produkte vorherrschend sind. Das Ergebnis von 5 halbtechnischen Polymerisationsversuchen war eine Ausbeute von 3,0—8,4 Gallonen flüssiges Polymerisat pro 1000 Kubikfuß Crackgas mit einer 71—99% igen Polymerisation der Olefine. Erst vor kurzer Zeit hat die Universal Oil Products Company eine Großpolymerisationsanlage in Betrieb genommen, die täglich 3 Millionen Kubikfuß Crackgas polymerisiert und pro 1000 Kubikfuß Gas etwa 5 Gallonen Polymerisat-Gasolin erhält. Das Rohgas enthieilt etwa 29% Propylen und Buten. Die Oktanzahl des Polymerisat-Gasolins beträgt etwa 80—82, jedoch ist die Mischbarkeit mit andern Treibstoffen besser als die von Isooktan. Isooktan ist technisch zugänglicher geworden, weil es leicht aus Diisobutyl durch katalytische Reduktion zu gewinnen ist. In nicht ferner Zukunft wird es wohl keine Petroleunraffinerie mehr geben, die außer ihrer Crackanlage nicht auch eine Polymerisationsanlage besitzt.

Prof. M. W. Travers, Bristol: „Die Bildung von Kondensationsprodukten aus einfachen Kohlenwasserstoffen.“

Die Arbeit des Vortr. betrifft die für das Verständnis der Crackprozesse wichtigen elementaren Spaltreaktionen, denen die einfachen Kohlenwasserstoffe, Äthan, Propan, Äthylen, Acetylen bei Temperaturen um 600° herum unterliegen. Es wird die Spaltungsgeschwindigkeit und der Reaktionsverlauf näher untersucht und besprochen. Die Schwierigkeiten der Untersuchungen liegen in der gleichzeitigen Überlagerung mehrerer Reaktionen und in der Eliminierung der katalytischen Einflüsse des Wandmaterials der Reaktionsgefäßes.

Prof. H. I. Waterman und J. J. Leendertse, Delft: „Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.“ (Vorgetragen von Waterman.)

Die Arbeit umfaßt die Ergebnisse von Untersuchungen über die katalytische Polymerisation von Äthylen, Isobutyl, Pentenen, Hexadecen und Cyclohexen bei niederen Temperaturen²²⁾. Zur Analyse wurden außer den Molekulargewichtsbestimmungen auch noch herangezogen Messungen der spez. Refraktion der Reaktionsprodukte und der aus ihnen durch sorgfältige Hydrierung gewonnenen Derivate. Äthylen liefert bei hohem Druck und einer Temperatur von 125—150° mit Aluminiumchlorid als Katalysator und Pentan als Verdünnungsmittel zum Teil echte Polymerisate und zum Teil cyclische Verbindungen. Die Fraktionen aus dem freien Öl besitzen ein Molekulargewicht von etwa 250—350 und enthalten im Mittel einen Ring pro Molekül, während die Fraktion aus

dem Aluminiumkomplexschlamm ringreicher ist. Bei der Polymerisation von Isobutylen mit einem Aluminiumoxyd-Kiesel-säuregel Katalysator verläuft die Reaktion bei 40° praktisch ohne Ringbildung. Die hierbei erhaltenen Fraktionen erwiesen sich als rein olefinisch und nach der Hydrierung als rein paraffinisch. Mit wasserfreiem Aluminiumchlorid reagiert Isobutylen selbst noch bei —80° fast explosionsartig. Aus solchen bei niederer Temperatur gut verlaufenden Polymerisationen wurden Fraktionen von hohem Molekulargewicht abgez. nnt, denn sie waren sehr zäh und viscos. Echte Polymerisation wurde auch an Hexadecen bei Zimmertemperatur mit Borfluorid und Aluminiumchlorid beobachtet, wobei Molekulargewichte zwischen 235 und 1482 nach Hydrierung der Produkte festgestellt wurden. Auch Cyclohexen lieferte echte Polymerisate, z. B. ein Produkt vom Molekulargewicht 400 mit 5 Ringen pro Molekül.

Dr. W. H. Melville, Cambridge: „Die mit Quecksilber photosensibilisierte Polymerisation von Acetylen.“

Die experimentelle und theoretische Untersuchung der durch Quecksilberdampf photosensibilisierten Polymerisation des Acetylens hat zu interessanten Aufschlüssen geführt. Die Reaktion wurde bei Drucken zwischen 0,05 und 10,0 mm und bei Temperaturen von 20—500° studiert²³⁾. Es ergab sich, daß das angeregte Quecksilberatom mit dem Acetylenmolekül einen Komplex bildet, der imstande ist, weitere Acetylenmoleküle nach einem Kettenreaktionsmechanismus anzulagern. Die Kettenlänge der Polymerisate ist unabhängig vom Acetylen- druck und der Kettenstartreaktionsgeschwindigkeit sowie dem Volumen des Reaktionsgefäßes. Bei 20° ist die Kettenlänge etwa 10 Grundmoleküle und nimmt bis 100 bei 250° zu, um bei höherer Temperatur wieder abzunehmen. Aus dem Studium der Reaktionskinetik hat sich ergeben, daß das Abstoppen des Kettenwachstums durch einen Zusammenstoß eines Acetylenmoleküls mit dem wachsenden Polymeren verursacht wird, der aber von anderer Art ist als der Anlagerungsvorgang der Acetylenmoleküle. Auch Äthylen polymerisiert unter den gleichen Bedingungen, aber es scheint, daß die erste Reaktionsstufe in einer Dissoziation des Äthylen in Acetylen und Wasserstoff besteht, wonach dann der Wasserstoff zur teilweisen Hydrierung des Acetylenpolymeren verbraucht wird.

Dr. A. Abkin und Prof. S. Medvedev, Moskau: „Die Kinetik der Polymerisation des Butadiens in Gegenwart von metallischem Natrium.“

Es wird der Polymerisationsprozeß von Butadien in Gegenwart von Natriummetall als Katalysator in flüssiger und gasförmiger Phase genauer verfolgt. Hauptbestreben war, die kinetischen Regelmäßigkeiten der Vorgänge aufzuklären, nachdem von *Ziegler* und Mitarbeitern die Wirkungsweise der Alkalimetalle weitgehend geklärt worden ist²⁴⁾. Ein besonders gereinigtes, sauerstofffreies Butadien wurde für die Untersuchungen verwendet. In flüssiger Phase verläuft die Reaktion heterogen. In der Gasphase ist die Geschwindigkeit der Polymerisation die gleiche wie im flüssigen System, wenn die Butadiendrucke die gleichen sind. Der Beginn der Polymerisation ist immer von einer Induktionsperiode eingeleitet, in der sich die Natriumbutadienverbindung bildet, was so lange geht, bis alles Natrium reagiert hat. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese primäre Reaktion abspielt, hat nur wenig Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der sich die Butadiennmoleküle dann an die Natriumverbindung anlagern, um zum Polymeren zu führen. Folglich ähnelt die Kinetik der Butadienpolymerisation der Kinetik eines Kettenreaktionsprozesses. Die stark vergiftende Wirkung von Sauerstoff auf die Polymerisation des Butadiens in Gegenwart von Natrium steht in vollkommener Übereinstimmung mit *Zieglers* Auffassung der Wirkung der Natrium-Butadien-Verbindung. Allerdings trifft die primäre Annahme, daß der Polymerisationsprozeß heterogen ist, nicht ganz zu. Man kommt vielmehr zu der Annahme, daß die Addition der Butadiennmoleküle zur Natriumverbindung innerhalb des Polymeren selbst erfolgt, etwa derart, daß Butadien schon beim Lösen im Polymeren eine Aktivierung erfährt.

²²⁾ Vgl. J. Instn. Petrol. Technologists **12**, 506, 510 [1926].

²³⁾ Vgl. J. chem. Soc. London **1934**, 1244.
²⁴⁾ Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 253 [1928]; Liebigs Ann. Chem. **473**, 1, 57 [1929], **511**, 13, 64 [1934].

Prof. R. Signer, Bern: „Die Molekulargewichte von Polystyrolen und die Gestalt der Moleküle in Lösung.“

Die Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechung von Polystyrolösungen wie auch die Untersuchung des Verhaltens dieser Lösungen in der Svedbergschen Ultrazentrifuge²⁵⁾ haben sehr weitgehende Aussagen über die Gestalt der Makromoleküle in Lösung ermöglicht, die die Auffassung Staudingers bestätigen, daß die Polystyrolmoleküle eine ausgesprochen langgestreckte, stäbchenförmige Gestalt in Lösung besitzen und nicht eine zusammengerollte Form haben, wie W. Kuhn annimmt, etwa von der Begrenzung der Gestalt einer Bohne. Vortr. geht dann auf das Verhalten hemi- bis eukolloider Polystyrolösungen bei der Strömungsdoppelbrechung und bei der Ultrazentrifugierung nach der Svedbergschen Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode ein und vergleicht die experimentellen Ergebnisse mit dem, was die theoretische Analyse dieserrscheinungen für langgestreckte und für kugelig zusammengerollte Teilchen erwarten läßt. Es ergibt sich in jedem Fall eine Bestätigung der Annahme langgestreckter Teilchen. Ge- gewisse Abweichungen im Verhalten der höchstmolekularen Polystyrolösungen, bei denen eigentlich die Strömungsdoppelbrechung langsamer als proportional dem Strömungsgefälle ansteigen sollte, lassen sich zwanglos dadurch erklären, daß bei den ganz langen Fadenmolekülen eine wellenartige Krümmung vorhanden ist, die bei hohem Strömungsgefälle durch mechanische Kräfte gerade gerichtet wird. In vielen Lösungen (z. B. Benzol, Toluol, Tetralin, Brombenzol) zeigen die Untersuchungen der Viscosität, der Strömungsdoppelbrechung und der Sedimentationsgeschwindigkeit ein übereinstimmendes Verhalten der Lösungen auf. Daraus läßt sich schließen, daß in diesen Fällen die Molekülgestalt auch im wesentlichen die gleiche ist. In andern Lösungen trifft man dagegen oft ganz entgegengesetzte Verhältnisse an. Hier hat man es mit sehr stark verfilzten Fadenmolekülen, unter Umständen auch mit micellaren Kolloidteilchen zu tun.

Dr. A. M. Taylor, England: „Der Maxwell-Effekt von Kolloiden.“

Es wird vorgeschlagen, die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Strömungsdoppelbrechung zu untersuchen.

Prof. G. S. Whitby, Ottawa: „Einige Beobachtungen an Polystyrol und über den Mechanismus der Polymerisation.“ (Nicht anwesend.)

In dieser Mitteilung berichtet der Vf. über die Ergebnisse einer Anzahl früherer Untersuchungen²⁶⁾, in denen der ungesättigte Charakter niederer Polymerer studiert wurde und die nach Auffassung des Vf.s für einen Stufenpolymerisationsprozeß sprechen, der mit einer Wanderung von H-Atomen verbunden sei.

Prof. H. Staudinger, Dr. W. Heuer und Dr. E. Husemann, Freiburg: „Das unlösliche Polystyrol“²⁷⁾. (Vorgetragen von Staudinger.)

Es gibt eine Reihe lyophiler Kolloide, die als unbegrenzt quellbare und als begrenzt quellbare Kolloide vorkommen können. Als Beispiel sei genannt: unbegrenzt und begrenzt quellbarer Kautschuk, die als α - und β -Kautschuk unterschieden werden. Man hat versucht, das verschiedene Verhalten dieser Stoffe von anscheinend gleicher chemischer Zusammensetzung auf eine verschiedene micellare Struktur ihrer Kolloidteilchen zurückzuführen. Das ist aber nicht richtig. Eine systematische Aufklärung solcher Verhältnisse konnte im Falle der Polystyrole durch Synthese erbracht werden. Die Polymerisation reinen Styrols führt je nach den Reaktionsbedingungen zu hemi-, meso- und eukolloiden Polystyrolen. Die eukolloiden Produkte, die ebenso wie die niedrigeren molekularen aus linearen Makromolekülen bestehen, besitzen die typischen Eigenschaften unbegrenzt quellbarer lyophiler Kolloide. Sie haben einen Polymerisationsgrad von etwa 1000 bis 5000. Begrenzt quellbare Styrole entstehen dagegen durch

Mischpolymerisation von reinem Styrol mit sehr kleinen Mengen von Divinylbenzol. Der Grund, warum in diesem Fall begrenzt quellbare Produkte entstehen, ist darin zu suchen, daß das Divinylbenzol imstande ist, bei der Mischpolymerisation chemische Kreuzbindungen zwischen den Polystyrol-Makromolekülen hervorzurufen. Es wurden nun Mischpolymerivate hergestellt und genauer untersucht, in denen erstens die Zahl der vorhandenen Divinylbenzol-Kreuzbindungen variierte und zweitens die Größe der verknüpften Makromoleküle. Daraus ergaben sich interessante, wichtige Zusammenhänge zwischen dem Quellungsvermögen und der Löslichkeit, der Zahl der Divinylbenzolbrücken, der Kettenlänge der Makromoleküle, dem löslichen Anteil und der Solvatationswirkung des Lösungsmittels. Diese Zusammenhänge sind von grundlegender Bedeutung für das Studium und die Aufklärung der Verhältnisse bei andern begrenzt quellbaren Kolloiden. Es gilt allgemein: je länger die Fadenmoleküle sind und je kleiner die Zahl der chemischen Kreuzbindungen ist, um so stärker ist das Quellungsvermögen. Die biologische Bedeutung dieser neuen Erkenntnisse liegt darin, daß man sehen kann, daß die einzigen Substanzen, die ihre physikalischen Eigenschaften durch die Wirkung kleinsten Substanzmengen so weitgehend verändern können, solche von wirklich außerordentlich hohem Molekulargewicht sein müssen. Aus diesem Grunde sind die bei den Polystyrolen gesammelten Erfahrungen auch für die ganze Feiweißchemie von großer Tragweite.

Prof. W. M. Travers, Bristol: „Zwei neue Polymere des Acetaldehyds.“

Vortr. teilt Untersuchungsergebnisse über zwei neu, sehr interessante Polymere des Acetaldehyds mit, von denen das erste sehr wahrscheinlich ein hochpolymerer Polyacetaldehyd²⁸⁾ ist, während das zweite ein dimeres Produkt darstellt. Der Polyacetaldehyd, eine hochviscose bis zähplastische Masse, entstand durch spontane Polymerisation sehr reinen sauerstofffreien flüssigen Acetaldehyds bei Temperaturen unter 0°. Das dimere Produkt bildet sich unter gleichen Bedingungen in Gegenwart von Spuren Schwefelsäure. Es siedet bei 73—75° unter Zersetzung.

Dr. R. S. Morrell und W. R. Davis, Wolverhampton: „Neuere Untersuchungen über das Trocknen von Ölen und verwandten ungesättigten Verbindungen.“

Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die sich bei der Trocknung von Ölen abspielen, können genauer untersucht werden, wenn man anstelle der Mischungen von Glyceriden, die in den natürlichen Ölen vorliegen, reine Verbindungen von geeigneter Struktur verwendet. Zwei Arten solcher Verbindungen und deren Triglyceride sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, nämlich die Verbindungen, die sich durch Kondensation von Maleinsäureanhydrid mit α - und β -Eläostearinsäure bilden. Die Maleinsäureanhydridverbindung von β -Eläostearin geht bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von 24 h in einen harten Film über, bei 100° in 1 h, wogegen die entsprechende Verbindung mit α -Eläostearin mehrere Wochen hindurch flüssig bleibt. Aus einer Diskussion der verschiedenen Isomeriemöglichkeiten, wegen der drei Doppelbindungen der Eläostearinsäuren, folgt für die α -Form die wahrscheinliche Konfiguration als trans-cis-cis und für die β -Form cis-cis-trans. Bei der Oxydation der Maleinsäureanhydridverbindungen macht sich der Einfluß polarer und nichtpolarer Lösungsmittel in der Aggregation der gebildeten Produkte sehr bemerkbar, besonders auch bei Anwendung von Katalysatoren. Nur im Falle der β -Eläostearinsäure-Maleinsäureanhydrid-Verbindung entstehen Peroxyde, und zwar an den beiden äußeren Doppelbindungen. Die Eigenschaften der β -Eläostearinsäure-Maleinsäureanhydrid-Verbindung sind denen trocknender Öle (wie chinesisches Holzöl, Tungöl) sehr ähnlich, wodurch eine Reihe von Schwierigkeiten überwunden werden kann, die man seither bei der Unter-

²⁵⁾ Vgl. Z. physik. Chem. Abt. A, **150**, 257 [1930], **165**, 161 [1933]; Helv. chim. Acta **17**, 59, 335, 726 [1934].
²⁶⁾ Vgl. J. Amer. chem. Soc. **50**, 1160 [1928]; Canad. J. Res. **6**, 203 [1932].
²⁷⁾ 121. Mitteilung „Über hochpolymere Verbindungen“.

suchung der Härtungsprozesse von trocknenden Ölen nicht mit Sicherheit bewältigen konnte.

Dr. N. J. L. Megson, Teddington: „Aldehyd-Phenol-Kondensationsprodukte, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet.“

Einleitend gibt Vortr. eine Übersicht über das experimentelle Material, das für die Hypothese spricht, daß Novolake aus einem komplexen Gemisch von kettenförmigen Verbindungen des Phenolmethylen-typus bestehen. Weitere Stützung dieser Auffassung²⁹⁾ liefern Untersuchungen, bei denen es gelungen ist, einmal Produkte des Dioxydiarylmethanotypus zu isolieren, deren Ausbeute mit zunehmendem Formaldehydgehalt abnimmt, und weiterhin höhere Methylhomologe des Phenols und Xanthene durch Pyrolyse der Harze zu gewinnen³⁰⁾.

Dr. G. Walter, Wien: „Die Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd.“

Die Harnstoff-Formaldehyd-Harze enthalten allgemein Verbindungen verschiedener Zusammensetzung und Struktur und verschiedenen Molekulargewichten. Charakteristische Verbindungstypen sind die leicht löslichen Methylolverbindungen und die fast unlöslichen Methylenverbindungen des Harnstoffs. Letztere umfassen zwei Arten, bezeichnet als „Meth A“ und als „Meth B“, für die Dixon bestimmte Formeln vorgeschlagen hat, die aber nach Untersuchungen des Vortr. nicht zutreffen können und daher durch neue Formeln ersetzt werden³¹⁾. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen an diesen Produkten (kryoskopisch in Ameisensäure und auch nach der Endgruppenmethode) ergaben sich niedere Werte, d. h. vorwiegend solche von monomeren, dimeren und trimeren Produkten. Bei der Verharzung des Dimethyolharnstoffs zu höhermolekularen Produkten wird das Harz immer sauerstoffärmer und nähert sich in seiner Zusammensetzung der eines polymeren Dimethylenharnstoffs. Die Zusammensetzung des Endprodukts liegt etwa in der Mitte zwischen Meth B und Dimethylenharnstoff. Die chemische Bindung der monomeren Moleküle kann sowohl durch echte Polymerisation als auch durch Kondensation erfolgt sein. Die Fällbarkeit der Methylenverbindungen weist auf das Vorhandensein komplexer Ionen hin. Der Polymerisationsprozeß scheint in zwei Stufen zu erfolgen, wobei am Anfang Säure aus dem Prozeß verschwindet, die gegen Ende desselben wieder frei gemacht wird.

Dr. G. Walter, Wien: „Komplexe Ionen polymerer Verbindungen.“

Aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit monomerer und polymerer Methylenharnstoffe in Ameisensäure ergibt sich das Vorhandensein komplexer Ionen. Um dies zu beweisen, war es noch nötig, Molekulargewichtsbestimmungen nach der Endgruppenmethode (Bestimmung der primären Aminogruppen) und der kryoskopischen Methode sowie der Methode der isothermen Destillation auszuführen. Die Äquivalentleitfähigkeit ist abhängig vom Polymerisationsgrad und den Substituenten an der Aminogruppe. Es wird eine Hypothese über die Bildung der Harnstoff-Formaldehyd-Harze aufgestellt, in der die Bildung komplexer Ionen eine bestimmte Rolle spielt, neben den Haupterscheinungen der Polymerisation und Kondensation.

Dr. G. Walter, Wien: „Die Bedingungen, unter denen unlösliche und unschmelzbare Harze entstehen, besonders solche, die sich aus Arylsulfamiden und Formaldehyd ableiten.“

Als Ergebnis der Untersuchungen über die Kondensation von Arylmono- und Polysulfamiden sowie der Amide der Arylsulfaminocarboxamide und der Anilinsulfamide ergab sich die Beobachtung, daß die Gegenwart von mehr als einer aktiven Gruppe (primärer Aminogruppen) notwendig ist, damit unlösliche und unschmelzbare Harze entstehen. Ausnahmen sind durch das Vorliegen von sterischer Hinderung bedingt. In den Arylsulfamid-Formaldehyd-Harzen fanden sich größere Mengen dimerer und trimerer Methylenverbin-

²⁹⁾ W. H. Baekeland u. H. L. Bender, Ind. Engng. Chem. 17, 225 [1925]; Koebner, diese Ztschr. 46, 251 [1933]; Chemiker-Ztg. 54, 619 [1930].

³⁰⁾ Vgl. N. J. L. Megson, J. Soc. chem. Ind. 52, 420 [1933].

³¹⁾ Vgl. auch G. Walter u. M. Geering, Kolloidchem. Beih. 34, 163 [1931].

dungen vor. In einer Anzahl von Arylsulfamid-Formaldehyd-Harzen wurden höherpolymere Dimethylenverbindungen festgestellt. Andere mehr komplizierte Produkte enthielten sowohl Methylen- wie Methylolverbindungen. Die Eigenschaften der unlöslichen und unschmelzbaren Harze beruhen auf einer dreidimensionalen Netzstruktur der Makromoleküle und nicht so sehr auf einem hohen Polymerisationsgrad.

Dr. J. C. Patrick, Yardville, N. J., U. S. A.: „Die Bildung von Hochpolymeren durch Kondensation zwischen Metallpolysulfiden und dihalogenierten Kohlenwasserstoffen und Äthern.“

Vortr. beschreibt eine größere Anzahl häufig kautschukähnlicher hochpolymerer Verbindungen, die bei der Kondensation von Metallpolysulfiden mit Dihalogenäthern und -kohlenwasserstoffen nach dem allgemeinen Reaktionsschema entstehen:



Aus Reduktions- und Oxydationsversuchen mit den Polymeren ließen sich spezielle Aussagen über die Konstitution dieser Verbindungen machen. Ferner wird eine theoretische Erklärung der Heißvulkanisation dieser Polysulfidpolymeren gegeben. Analog wie Kautschuk geben die kautschukähnlichen Polyalkylpolysulfide ein Faserdiagramm im gedehnten Zustand.

Dr. H. B. Weiser und Dr. W. O. Milligan, Houston, Tex., U. S. A.: „Die Konstitution von Hydroxyd-Gelen und -Solen.“ (Vorgetr. von Weiser.)

Es wird gefunden, daß die gelatinösen Niederschläge der Hydroxyde, wie Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Zinnhydroxyd und Indiumhydroxyd, nicht Polykondensationsprodukte sind.

Dr. H. W. Melville und Dr. S. C. Gray, Cambridge: „Die Polymerisation des Phosphors.“

Gewisse Unstimmigkeiten in bezug auf den Dampfdruck von rotem und weißem Phosphor verschwinden, wenn man die Annahme macht, daß mit rotem Phosphor nicht P_4 , sondern P_2 -Moleküle im Gleichgewicht stehen. Bei der Dissoziation von P_4 zu P_2 -Molekülen kondensieren sich letztere an kühlen Glaswänden zu rotem Phosphor. Unter geeigneten Bedingungen kann daher roter Phosphor zu rotem Phosphor sublimiert werden.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Ernannt: Verlagsbuchhändler W. Bischoff, Leiter des Reichsverbandes der deutschen Zeitschriftenverleger, Präsidialratsmitglied der Reichspressekammer und des Werberates der deutschen Wirtschaft, von der Reichsregierung zum Mitglied des neugegründeten Kultursenats. — Doz. Dr. W. Luyken, Aachen, zum nichtbeamten a. o. Prof. in der Fakultät für Bergbau, Chemie und Hüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen.

Von amtlichen Verpflichtungen entbunden: Dr. A. Kötz, o. Prof. für Chemie und chemische Technologie in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen, mit Ende März 1936.

Gestorben: C. Flesch, Seniorchef der Firma Farb- und Gerbstoffwerke Carl Flesch jr. und Vorsitzender des Aufsichtsrates der Flesch-Werke A.-G. für Gerbstoff-Fabrikation und chemische Produkte, Frankfurt a. M., am 12. Dezember im Alter von 75 Jahren. — Dr. F. Gebhardt, Chemiker, Berlin, am 6. Dezember im Alter von 82 Jahren. — Dr. J. Reitmann, Wuppertal-Elberfeld, langjähriges Mitglied des V. d. Ch., am 22. Dezember.

Ausland.

Ernannt: Dr. phil. E. C. Barell, Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G. Basel, von der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich in Würdigung seiner Verdienste bei der Schaffung neuer Arzneimittel und der Ausgestaltung der pharmazeutisch-chemischen Industrie der Schweiz zum Dr. med. h. c. Dr. Barell ist zusammen mit Fritz Hoffmann-La Roche der Schöpfer der Roche-Unternehmungen und blickt demnächst auf eine 40jährige industrielle Tätigkeit in der gleichen Firma zurück.

Gestorben: Oberbergrat Dr. mont. h. c. F. Backhaus, Generaldirektor der Österreichischen Salinen im Ruhestand, Leoben, Steiermark, am 28. Dezember im Alter von 61 Jahren.