

M. W. Perrin, London: „Die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.“

Die Verwendung von Polymerisationsprodukten als elektrische Isolatoren, ihre gute Wasser- und Temperaturbeständigkeit, ferner ihre chemische Widerstandsfähigkeit, sowie vor allem ihre elastischen Eigenschaften haben das Interesse an den Hochpolymeren in den letzten Jahren außerordentlich gefördert.

Man sollte an sich erwarten, daß alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, ähnlich wie Styrol und Isopren, hochmolekulare Polymerisationsprodukte ergeben, aber das ist ganz und gar nicht der Fall. Zweck des vorliegenden Vortrages ist eine vergleichende Gegenüberstellung des Verhaltens einer Anzahl bereits gut bearbeiteter Olefin- und Acetylen-Polymerisationen.

Der von Staudinger und Mitarb.^{75, 76}), bzw. von Mark⁷⁷) erforschte Vorgang des Starts, Kettenwachstums und -abbruchs ist zwar gut bekannt, aber im einzelnen bestehen noch Unklarheiten hinsichtlich des Mechanismus.

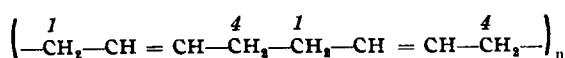
Die Rolle der Katalysatoren, z. B. des Sauerstoffs, der Peroxyde, der Alkalimetalle bei der Gewinnung des russischen künstlichen Gummis und der anorganischen Halide (AlCl_3 und BF_3) wird besprochen. Äußere Faktoren, wie Konzentration^{78, 79, 80}, Druck^{81, 82} und Temperatur üben einen entscheidenden Einfluß aus. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften hängen von der zwei- oder dreidimensionalen Struktur des Produktes ab, während die elastischen Eigenschaften im allgemeinen auf besondere konstitutionelle Faktoren⁸³ zurückzuführen sind.

Aussprache: Norrish (Cambridge) weist auf eigene Untersuchungen⁸⁴) über die Copolymerisation von Styrol plus Methylmethacrylat hin. Während nach Staudinger^{85, 86}), Mark⁸⁷), Chalmers⁸⁸) und anderen der Kettenstart die langsamste Reaktion ist und das Kettenwachstum sehr schnell vor sich geht, kommt Norrish zu dem Ergebnis, daß das Kettenwachstum die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme der Unabhängigkeit des durchschnittlichen Molekulargewichts von der prozentualen Polymerisation findet Norrish, daß das Molekulargewicht eine Funktion des Polymerisationsgrades ist⁸⁹). Eine Theorie wird entwickelt, die das Tatsachenmaterial gut wiedergibt. Warner (Ilford) weist darauf hin, daß Hydrochinon und Benzochinon, ferner Pyrogallol und m-Dinitrobenzol als negative Polymerisationskatalysatoren (nur allerdings stark verschiedener Wirkungsweise) verwandt werden können.

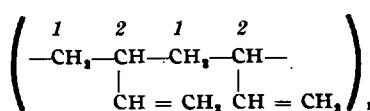
R. Hill, J. R. Lewis u. J. L. Simonsen, Blackley, Manchester: „Butadien-Polymeren und die Aufklärung ihrer Struktur durch Ozonolyse.“ (Vorgetr. von Hill.)

Butadien kann auf drei verschiedene Arten polymerisieren:

1. (1:4)-Addition unter Bildung einer geraden, ungesättigten Kohlenwasserstoffkette:



2. (1:2)-Addition unter Bildung einer gesättigten Kette mit regelmäßig oder unregelmäßig anhängenden Vinyl-Seitenketten:



⁷⁵) G. V. Schulz, E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B. **34**, 187 [1936].

⁷⁶) G. V. Schulz, E. Husemann, ebenda **36**, 184 [1937].

⁷⁷) H. Dostal, H. Mark, R. Raff, Ind. Engng. Chem. **29**, 595 [1937].

⁷⁸) Vgl. Anmerkung ⁷⁷).

⁷⁹) S. Anmerkung ⁷⁶).

⁸⁰) Sueß, Pilch, Rudorfer, Z. physik. Chem. Abt. A. **179**, 36 [1937].

⁸¹) Conant, Tongberg, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1659 [1930].

⁸²) Brit. Pat. 471590.

⁸³) Vgl. statistische Theorie der Kautschukelastizität, z. B. diese Ztschr. **50**, 495 [1937].

⁸⁴) Norrish u. Brookmann, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **171**, 147 [1939].

⁸⁵) Staudinger, Trans. Faraday Soc. **32**, 97 [1936].

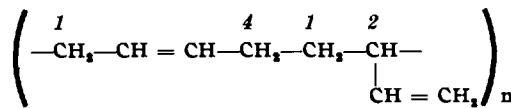
⁸⁶) Schulz u. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B. **34**, 187 [1936].

⁸⁷) Dostal u. Mark, Trans. Faraday Soc. **32**, 54 [1936].

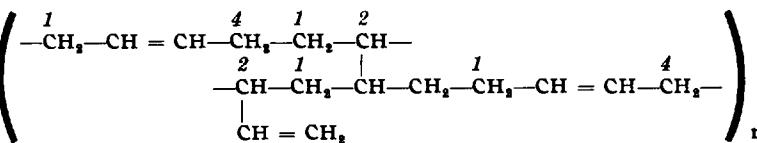
⁸⁸) Chalmers, J. Amer. chem. Soc. **56**, 912 [1934].

⁸⁹) Vgl. Whitby, Trans. Faraday Soc. **32**, 315 [1936].

3. Kombinierte (1:2)- und (1:4)-Addition mit den Eigenschaften von 1. und 2.:



Hierbei läßt 2. und 3. die Möglichkeit der Kettenverzweigung und damit der Schaffung von Querverbindungen zwischen verschiedenen Ketten zu:



Thermische Polymerisation liefert im allgemeinen ein „normales“ Produkt nach 1., im Gegensatz zur Photopolymerisation^{90, 91}), zur katalytischen Polymerisation mit metallischem Natrium^{92, 93}) und zur nichtkatalytischen Polymerisation in wässrigen Emulsionen. Die Eigenschaften verschiedener Polymeren, die Ansätze zum Verständnis der Bildungsweise der Produkte sowie die Ergebnisse der Ozonolyse werden besprochen. Der experimentelle Teil bringt genaue Angaben über die Durchführung der Ozonolyse.

R. Hill, J. R. Lewis u. J. L. Simonsen, Blackley, Manchester: „Butadien-Copolymere und die Aufklärung ihrer Struktur durch Ozonolyse.“ (Vorgetr. von Hill.)

Obwohl sich in der Fachliteratur^{94, 95, 96, 97} zahlreiche Angaben über die gleichzeitige Polymerisation zweier oder mehrerer ungesättigter Verbindungen im selben Medium finden, ist bisher über den Mechanismus dieser Copolymerisation und die Struktur der entstehenden Stoffe wenig bekanntgeworden. Anschließend an die Untersuchungen des voraufgehenden Vortrages wird das Produkt der Copolymerisation bei äquimolekularen Mengen von Butadien und Methylmethacrylat der Ozonolyse unterworfen und aus den Produkten (Succinsäure, Succindialdehyd, 2-Methylbutan-1-2-4-tricarboxylsäure und anderen) auf die Zusammensetzung geschlossen. Mehr als die Hälfte der Kette des Polymerats besteht aus abwechselnd eingebauten Butadien- und Methylmethacrylatresten. In Gegenwart des Methylmethacrylates verläuft die Polymerisation über einen anderen Mechanismus als in reinem Butadien. Der zweite, experimentelle Teil bringt die Einzelheiten der Versuchstechnik.

⁹⁰) Kublicki, Sintet. Kaut. **5**, 30 [1936].

⁹¹) Gee, Trans. Faraday Soc. **34**, 712 [1938].

⁹²) Pummerer, Kautschuk **10**, 149 [1934].

⁹³) Ziegler u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 252 [1928]; Liebigs Ann. Chem. **478**, 1, 57 [1929] u. **511**, 13, 64 [1934].

⁹⁴) The Chemistry of Synthetic Resins, Carlton Ellis, 1935.

⁹⁵) Ziegler, Chemiker-Ztg. **63**, 125 [1938].

⁹⁶) Melville, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **167**, 99 [1938].

⁹⁷) H. W. Melville, Proc. Rubber Tech. Conf. 1938, 239.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs, für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dr. R. Wegner, Wiesbaden, früher langjähriger Mitarbeiter (Anorganische Chemie) der Deutsche Solvay-Werke A.-G. sowie Betriebsleiter der Äztnatronfabrik in Osternienburg, Anhalt, feierte am 6. August sein goldenes Doktorjubiläum.

Ernannt: Prof. Dr. G. Domagk¹), Leiter der Abteilung für experimentelle Pathologie und Bakteriologie der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wuppertal-Elberfeld, von der Pharmaceutical Association der Hindu-Universität in Benares zum Ehrenmitglied.

Gestorben: Dr. F. Bach, Chemiker im Werk Knapsack der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, am 29. Juli im Alter von 32 Jahren. — Dr. O. Herz, langjähriger Chefchemiker und Direktor der Kokereien und Nebengewinnungsanlagen der Bergbau A.-G. Ewald-König Ludwig, Herten, Westf., am 29. Juli.

¹) Vgl. diese Ztschr. **52**, 244 [1939].