

G. SALOMON, Delft: *Durch Silbersalz induzierte Polymerisation.*

Silbersalze können Polymerisationen auslösen. Nach Versuchen von Richards und Eley wirkt Silberperchlorat auf Styrol und Vinyläthyläther katalytisch. Nach Versuchen des Vortr. wirkt Silbernitrat ebenso.

Die Eigenschaften von Silbersalz-Olefin-Komplexen werden beschrieben, die Löslichkeit von Silbernitrat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Cyclohexen und in ungesättigten Verbindungen bestimmt. Silbernitrat polymerisiert Acrylnitril. Die Reaktion verläuft autokatalytisch. Entgegen der Erwartung verläuft die durch Silberperchlorat ausgelöste Reaktion weniger heftig. Luft übt keinen Einfluß auf die Reaktion aus, der Einfluß diffusen Tageslichtes auf den Aktivierungsprozeß ist nicht untersucht worden. Die Abhängigkeit der Polymerisation von dem Verhältnis Acrylnitril zu Silbernitrat von der Temperatur und der Verdünnung wird erörtert. Das aus konzentrierter Silbernitrat-Lösung gebildete Reaktionsprodukt besteht aus einem Komplex: Polyacrylnitril, Silbernitrat, das Monomeres einschließt. Dieses Endprodukt ist oft ein klares, elastisches Gel.

Friedel-Crafts-Katalysatoren: Borfluorid, Aluminiumfluorid, Zinn-tetrachlorid, Titan-tetrachlorid sollen bis 50° mit Acrylnitril keine Polymeren bilden.

Chinon, Hydrochinon und Trinitrobenzol sind kräftige Inhibitoren für die durch Silbernitrat angeregte Polymerisation des Acrylnitrils bei 20°. Dies spricht für eine durch Radikale ausgelöste Reaktion.

Äthylenimin wird ebenfalls durch Silbersalz zu einer viscosen Flüssigkeit oder einem festen Stoff polymerisiert. Hier wirkt Silberperchlorat stärker als Silbernitrat.

Styrol, Isopren und Dimethylbutadien bilden mit Silbernitrat gelbe Komplexverbindungen, die keine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation zeigen.

Silberperchlorat polymerisiert Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester. Es wird gefolgert, daß Silberperchlorat aktiven Sauerstoff liefert und dadurch die Polymerisation bewirkt, während Silbernitrat über die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes wirken soll. So erklärt sich hier auch die Polymerisation des Vinylacetats und des Methacrylsäure-methylesters durch den abgespaltenen Sauerstoff, während ihre geringere Neigung zur Bildung von  $\pi$ -Komplexen eine Polymerisation mit Silbernitrat ausschließt.

Verwunderlich bleibt nur, warum Acrylnitril, das durch Peroxyde leicht polymerisiert wird, auf Silberperchlorat so wenig anspricht. Es wird versucht, diesen Befund und die anderen erhaltenen experimentellen Resultate auf Grund des Übergangs einzelner Elektronen vom Silber auf das Olefin zu deuten. Es werden 2 Typen unterschieden: Reaktionen, bei denen diese Übergänge innermolekular und solche, bei denen sie zwischenmolekular erfolgen.

E. J. ARLMAN, H. W. MELVILLE, L. VALENTINE, Birmingham: *Die Mischpolymerisation des Styrols mit Methacrylsäure-methylester und Acrylsäure-butylester.*

Die Mischpolymerisation des Styrols mit Acrylsäure-butylester und Methacrylsäure-methylester, die durch die Photozersetzung von Benzoylperoxyd ausgelöst wird, wird kinetisch untersucht und eine vollständige kinetische Analyse gegeben. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die verschiedenen Kettenwachstums- und Kettenabbruchsreaktionen bei der Mischpolymerisation sind bestimmt worden. Es wird eine Konstante abgeleitet, deren Zahlenwert einen Schluß zuläßt, zwischen welchen Radikalen der Kettenabbruch bei der Mischpolymerisation erfolgt. Ein Wert von  $> 1$  zeigt eine Reaktion zwischen verschiedenen Radikalen an. Der Geschwindigkeitskoeffizient für den Kettenabbruch durch Reaktion zweier Ketten mit verschiedenen Radikalenden ist wesentlich größer als der für die Reaktion zweier Ketten mit gleichen Radikalenden. Bei der Mischpolymerisation von Styrol mit Methacrylsäure-methylester reagiert also eine wachsende Kette mit einem Styrol-Radikalende beim Kettenabbruch wesentlich schneller mit einer wachsenden Kette, die ein Methacrylsäure-methylester-Radikal besitzt als mit seinesgleichen. Zur Erklärung dieses Befundes könnte man annehmen, daß durch polare Effekte an den beschriebenen Radikalenden verschiedene elektrische Ladungen auftreten. Dadurch würde eine Anziehung zwischen den zwei Radikaltypen und eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie eintreten. Außerdem könnten sterische Effekte von Bedeutung sein. Zurzeit kann man diese beiden nicht unterscheiden.

A. CHAPIRO, CH. COUSIN, Y. LANDLER, M. MAGAT, Paris: *Beiträge über die durch Kernstrahlung ausgelösten Polymerisationen.*

Polymerisationen lassen sich durch Beschießen mit langsamen Neutronen auslösen. Die Bildung von Radikalen durch die primäre Absorption des Neutrons durch den Kern (sog. Szilard-Chalmers-Effekt) macht höchstens 10% aus. Die entstehenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen liefern auch nur einen geringen Beitrag. Der größte Teil der Radikale wird durch die hohe kinetische Energie der Atome gebildet. Die Bestimmung der Beiträge, mit der diese einzelnen Anregungsmöglichkeiten an der Gesamtreaktion beteiligt sind, wird ausführlich beschrieben. Die Polymerisation des Styrols durch  $\gamma$ -Strahlen des Radiums erfolgt wesentlich langsamer als diejenige, die Dainton für die Polymerisation des Acrylnitrils in wässriger Lösung gefunden hat. Für Styrol, Methacrylsäure-methylester und Acrylnitril ist der Umsatz bei der Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen sowohl für die reinen Stoffe als auch für die Lösung bis zu 50% Monomergehalt, bei Umsetzung unter 10% proportional der Konzentration. Die einzelnen

Monomeren zeigen bei gleicher Bestrahlung verschiedenen Umsatz, der bei Butadien am geringsten und bei Vinylacetat am größten ist. Zusatz organischer Lösungsmittel bis zu 20%, besonders von Alkoholen und Amin, steigert die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dieses kann durch die zusätzliche Bildung von Radikalen durch das Lösungsmittel erklärt werden. Für eine höhere Verdünnung kann man die zugesetzten Lösungsmittel in 3 Klassen einteilen: gute Lösungsmittel, schlechte Lösungsmittel und Fällungsmittel. Diese 3 Klassen zeigen eine verschiedene Beeinflussung der Polymerisation.

G. CHAMPETIER und R. VERGOZ, Paris: *Kinetische Untersuchung über die Polykondensation der 2-Amino-undecansäure.*

Die aus Undecylensäure durch HBr-Anlagerung und Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  erhaltene 2-Amino-undecansäure wurde unter möglichst konstanten Temperaturbedingungen bei 213° im vorgeheizten Stickstoff-Strom polykondensiert. Nach der Methode von Wallz wurden Aminoendgruppen-Bestimmungen in Phenol-Alkohol-Lösung konduktometrisch durchgeführt. Es zeigte sich ein gewisser Unterschub an  $\text{NH}_2$ -Gruppen, berechnet auf die Zahl der Makromolekeln, woraus eine gewisse Verunreinigung des Polykondensats durch Brom-undecansäure oder Undecylensäure angenommen wird.

Gleichzeitig wurde das mittlere Molekulargewicht osmometrisch in Kresol bestimmt, wobei infolge des hohen Anteils an Niedermolekularem die Membranen sehr dicht sein müssen und mit langer Gleichgewichtseinstellung zu rechnen ist.

Nach  $1\frac{1}{2}$  h Polymerisationsdauer wird ein Durchschnittspolymerisationsgrad von 107, nach 8 h von 137 erreicht. Die ausführliche theoretische Ableitung aus den experimentellen Daten führt zu der Annahme, daß bei der Polykondensation eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt. Allerdings kann man die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens für eine längere Kondensationsdauer als 40 min nicht als völlig konstant ansehen. Die Geschwindigkeitskonstante ist vielmehr eine Funktion der Zeit und läßt sich durch die Beziehung  $k = k_0^{-at}$  darstellen.

V. DESREUX, Lüttich: *Die systematische fraktionierte Extraktion von Polymeren.*

Vortr. beschreibt eine voll automatische Apparatur zur systematischen Extraktion von Polymeren. Das hauptsächlichste Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß die zu extrahierenden polymeren Substanzen auf einen Träger niedergeschlagen werden, der, je nach der Art des Polymeren und der Extraktionsflüssigkeit, Celluloseacetat oder Sand sein kann. Mit diesen, mit polymerem Material beladenen Trägerkörnern wird eine Kolonne beschickt, die durch einen Thermostaten auf konstante Temperatur gehalten wird und die mit einer Batterie von Lösungsmittelbehältern verbunden ist. Als Auffangvorrichtung für eine große Anzahl von Fraktionen wurde ein von Mory und Stone für chromatographische Analysen entwickelter automatisch gesteuerter Auffangapparat verwandt.

Der Extraktionsapparat und seine Arbeitsweise werden genau geschildert. Besonderer Wert wird auf die Verwendung konisch aufgeteilter Zulaufbehälter zur kontinuierlichen Regelung des Mischungsverhältnisses von Lösungs- und Fällungsmittel gelegt, deren Wirkungsweise auch mathematisch behandelt wird. Mit der Apparatur wurde z. B. die Löslichkeitskurve von auf Cellit niedergeschlagenen Polythen in reinem Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und eine fraktionierte Extraktion einer Nitrocellulose mit der fraktionierten Fällung verglichen.

A. AELION, A. LOEBEL und F. EIRICH, Brooklyn: *Die Hydrolyse und Polykondensation von Tetraalkoxysilanen.*

Aus Untersuchungen an Mono- und Dialkoxysilanen war bisher gefunden worden, daß die Polykondensation von der Art und Größe der Alkoxy-Gruppen abhängt, die die Stabilität der bei der Hydrolyse gebildeten OH-Gruppen beeinflussen. Bei der Hydrolyse von Trialkylalkoxysilanen kommt auch der Einfluß der Alkoxy-Gruppe auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Kondensation zur Geltung.

Aus den kinetischen Untersuchungen am Tetraäthylsilicat ergibt sich, daß die durch Säure katalysierte Hydrolyse eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der Wasserstoff-Ionenkonzentration und ist wenig temperaturabhängig. Die alkalische Hydrolyse ist dagegen eine Reaktion erster Ordnung, unabhängig von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration. Die Lösungsmiteleinflüsse sind hierbei gering. Die Hydrolyse längererkettiger Tetra-orthosilicate zeigt ähnliche kinetische Gesetzmäßigkeiten, wobei allerdings die Geschwindigkeit stark abhängt von der Struktur des Alkyl-Restes an der Alkoxy-Gruppe. Dennoch lassen sich bei unsymmetrischen Tetraalkoxy-Verbindungen die kurzkettigen Estergruppen nicht schneller verseifen als die langkettigen. Die Hydrolysegeschwindigkeit scheint eng verbunden mit der Wasserlöslichkeit der Orthosilicate. Die Polykondensationsreaktion verläuft in erster Stufe als Dehydratation des hydrolysierten Esters. Die Geschwindigkeit dieser Wasserabspaltung ist immer groß, daher ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polykondensation.

Aus den Untersuchungen ist zu erwähnen, daß das Reaktionsgemisch bei der Polykondensation in jedem Augenblick nur Monomere und Polymere von sehr hohem Molekulargewicht enthält. Die mittlere Lebensdauer aller anderen Zwischenglieder ist zu kurz, um die Bildung meßbarer Konzentrationen zu gestatten. Infolge der sich schnell vergrößernden Polyfunktionalität niederer Polymerer führt die Polykondensation sehr schnell zu vernetzten Riesenmolekeln. Selbst bei sehr geringer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration und hoher H-Ionenkonzentration entstehen noch stark

verzweigte Polysiloxane, die durch fraktionierte Destillation aus dem Polymerengemisch erhältlichen niedermolekularen Polyalkoxysiloxane sind Öle mit rasch zunehmenden Siedepunkten und Dichten. Die sehr hochmolekularen Polykondensate haben ähnliche Eigenschaften wie amorphe Kieselsäure.

R. SIGNER und H. EGLI, Bern: *Sedimentation von Makromolekeln und Durchströmung von Gelen*.

Vortr. beschäftigen sich mit der Sedimentation von Makromolekeln in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung. Wie bereits berichtet, hängt die Sedimentation bei höheren Konzentrationen von der Dichte des Filzes ab, den die Makromolekeln bilden. Konzentrationserhöhung bedeutet Kleinerwerden des mittleren Kettenabstandes, also Erschwerung der Durchströmung des Filzes und damit Verlangsamung der Sedimentation. Aus Modellberechnungen von H. Kuhn ergaben sich eindeutige Beziehungen zwischen der Packungsdichte in Drahtknäueln, dem Durchmesser der Drahtteilchen und der Darcy-Konstante. Vortr. machen von diesen Beziehungen Gebrauch, um aus der Durchströmbarkeit von Gelen und aus der Sedimentationsgeschwindigkeit auf den Durchmesser der zylindrischen Bauelemente disperser Systeme zu schließen.

Es wird eine Methode zur Herstellung von Gelzapfen in Glasröhren über Hg geschildert, die in der Vernetzung von Lösungen hochmolekularer Verbindungen besteht. Aus der Messung der Durchströmungsgeschwindigkeit solcher Zapfen läßt sich der Durchmesser hochmethylierter Cellulose, die mit Oxalylechlorid vernetzt wurde, zu 12–15 Å bestimmen. Dies entspricht dem Durchmesser isolierter Kettenmolekeln. Bei mizellarer Dispersion des Celluloseäthers müßte sich wesentlich höhere Durchlässigkeit ergeben. Gleiche Ergebnisse haben Untersuchungen an Gelatinegele gezeigt. Umgekehrt wird bei Kieselsäuregele eine sehr grobe Dispersität gefunden, die sich auch im Streulicht zeigt.

Es werden dann verschiedene früher gemessene Sedimentationsgeschwindigkeiten zur Bestimmung des Durchmessers zylindrischer hochpolymerer dispergierter Teilchen unter Zuhilfenahme der makroskopischen Modelle ausgewertet: Für Methylcellulose, Nitrocellulose und Polystyrol errechnet sich aus den gegebenen Daten ein Durchmesser im dispersen Zustand, der größenordnungsmäßig dem Durchmesser einer einzelnen isolierten Makromolekel entspricht. Für Thyminucleinsäure ergibt sich d zu 15 Å, was mit dem von Astbury im Kristall bestimmten Querschnitt von  $16 \times 7$  Å gut in Einklang steht.

Aus theoretischen Überlegungen über das Kräfteverhältnis  $K_D/K_U$  bei Durchströmung und Umströmung sedimentierender geknäuelter Teilchen errechnen Vortr., daß bei einer Packungsdichte von  $\varphi = 0,001$  ein Nitrocellulose-Molekelknäuel in geringem Maße durchströmt, wesentlich stärker umströmt wird, wenn es sedimentiert.

G. WALEY und J. WATSON, Maidenhead: *Die Kinetik der Polymerisation von Sarkosin-kohlensäureanhydrid*.

Vortr. weisen zunächst darauf hin, daß es sich bei der Polymerisation von Sarkosin-N-kohlensäureanhydrid um eine kondensierende Polymerisation handelt, bei der im Gegensatz zu den bekannteren Beispielen dieses Typs die Polymeren nicht miteinander reagieren, vielmehr zeigt sich eine gewisse Verwandtschaft zur Polymerisation des Äthylenoxyds, da bei beiden Polymerisationsvorgängen der Polymerisationsgrad durch die Konzentration an Monomeren und an Initiator geregelt wird.

Um die Kinetik der Polymerisation von Sarkosin-N-kohlensäureanhydrid genauer zu studieren, wird die Kohlendioxid-Abspaltung während der Reaktion verfolgt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß es sich, bes. bei fortschreitender Reaktion, um einen Typ erster Ordnung handelt. Die Reaktionsfähigkeit des Polymeren ist unabhängig von der Kettenlänge. Verwendet man Benzylalkohol als Initiator für die Polymerisation, so läuft diese durch eine erhebliche Induktionsperiode, die man durch Zufügen von Polymeren stark herabsetzen kann. Es werden 2 kinetische Schemata für den Verlauf der Reaktion diskutiert. Mit der Annahme der Bildung eines 1. Additionskomplexes aus Anhydrid und Initiator errechnen sich kinetische Werte, die mit einer Abweichung von etwa 25% mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die Struktur dieses Komplexes wird diskutiert und versucht, durch Ultrarotmessungen genauere Aufklärung über ihn zu erhalten. Die lange Induktionsperiode beim Benzylalkohol erklärt man sich durch Annahme eines 1. Additionskomplexes aus Sarkosinanhydrid und Benzylalkohol, der erst in Gegenwart einer höheren Konzentration freier Amino-Gruppen weiter reagiert.

Auch die Molekulargewichtsverteilung im polymeren Sarkosin-N-kohlensäureanhydrid läßt sich unter Annahme eines Additionskomplexes zwischen Anhydrid und Niederpolymeren berechnen.

E. D. KUNST, Amsterdam: *Größe, Viskosität und Fällung polymerer Molekeln in Lösung*.

Bestimmt man den Knäuelungsgrad (Molekelgröße, Molekelausdehnung) hochpolymerer Molekeln in Lösung durch Messung der mittleren Kettenabstände nach der Lichtstreuungsmethode, so zeigt die Viskosität dieser Lösungen fast lineare Abhängigkeit von dieser Größe bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Lösungsmitteln. Hieraus ist zu schließen, daß der Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf die Viskosität nur erklärbar ist als Wirkung dieser Faktoren auf den Kettenendenabstand R. Für die Beziehung zwischen der Viskosität  $\eta$ , dem Molekulargewicht M und dem mittleren Kettenendenabstand R ergibt sich aus neueren Theorien:  $\eta \sim R^2 M^{2-a}$ , wobei  $2 < a < 3$  ist. Unter der üblichen Annahme:  $R \sim M^{1/2}$  kann man hieraus für die

Beziehung zwischen  $\eta$  und M ableiten:  $\eta \sim M^{2-a/2}$ . Die sich aus der Untersuchung ergebenden Viskositätsphänomene an Lösungen von Polystyrol und Polyisobutylen, die in Kurven aufgezeichnet sind, lassen sich allerdings mit den wiedergegebenen theoretischen Ableitungen nur qualitativ erklären. Der Versuch, die Beziehungen zwischen Viskosität, Molekulargewicht und Knäuelungsgrad mit Hilfe einer Ableitung von Debye und Bueche schärfer zu formulieren, gibt ebenfalls keine befriedigende quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Vortr. gehen näher auf die Abhängigkeit der Molekelausdehnung vom Lösungsmittel und der Temperatur ein. Bei Temperaturerhöhung wird der Knäuelungsgrad im allgem. verstärkt, da Potentialmulden überwunden werden können. Bei positiver Mischungswärme wird eine Bindung der Segmente der Makromolekeln aneinander bevorzugt, die allerdings durch Entropie-Effekte wieder ausgeglichen werden kann.

Vortr. berichten weiter über Aussagen über das Lösevermögen von Lösungsmitteln, die auf Grund der Werte der Molekelausdehnung, wie sie aus der Lichtstreuungsmethode erhalten werden, gemacht werden können.

Schließlich wird der Zusammenhang zwischen Knäuelungsgrad und Molekulargewicht diskutiert. Die bisher übliche Funktion:  $R \sim M^{1/2}$  wird für gültig befunden, womit auch erwiesen ist, daß die Theorie der Lichtstreuung und der Molekularstatistik nicht in Widerspruch miteinander stehen.

Y. LANDLER, Paris: *Studium über den Mechanismus der Ionenkettenpolymerisation mit Hilfe radioaktiver Indikatoren*.

Ziel der Arbeit ist es, festzustellen, ob der bei Ionenkettenpolymerisation benutzte Katalysator, der radioaktive Elemente enthält, in der Kette gebunden bleibt. Als kationische Polymerisation wurde die Polymerisation des Styrols mittels Zinntetrabromid, das radioaktives Brom enthält, und als anionisches System die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters mittels Grignard-Verbindungen, die ebenfalls radioaktives Brom enthalten, genannt.

Aus den radioaktiven Messungen an mit Zinntetrabromid polymerisiertem Styrol, dessen mittleres Molekulargewicht rund 46000 beträgt, ergibt sich, daß ungefähr jede 3. Kette des Polymeren eine gebundene Katalysatormolekel enthält. Bei der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters mittels Butylmagnesiumbromid wird ein Polymerisat mit einem mittleren Molekulargewicht von 10–20000 erhalten, das ein Bromatom auf 1–2 Ketten enthält. Hieraus wird geschlossen, daß bei den untersuchten Ionenkettenpolymerisationen ein Teil der Ketten durch die Addition des Katalysators an eine monomere Molekel angelagert wird und daß wenigstens ein Teil des Kettenabbruchs ohne Abspaltung des Katalysators erfolgt.

M. G. EVANS, Manchester: *Der Mechanismus der Polymerisationsreaktion in flüssigem Ammoniak*.

Die Polymerisation des Styrols, des Methacrylsäure-methylesters und der Acrylnitrile wird durch das Amid-Ion in flüssigem Ammoniak angeregt. Bei  $-33^\circ$  erfolgt die Bildung des Polymerisats schlagartig, bei  $-70^\circ$  in einigen min. Bei tieferen Temperaturen entstehen Produkte mit erhöhtem Molekulargewicht.

a-Methylstyrol und Diphenyläthylen polymerisieren unter diesen Bedingungen nicht, bilden aber mit dem Amid-Ion eine intensiv rote Lösung. Die viscosimetrisch bestimmten Molekulargewichte liegen bei Styrol bei 1400–3600. Aus dem bestimmten Stickstoff-Gehalt unter Annahme einer  $NH_2$ -Gruppe pro Kette errechnen sich übereinstimmende Molekulargewichte.

Das nach dieser Methode hergestellte Polystyrol ergibt, in Xylol-Lösung mit Phosgen behandelt, durch Reaktion an der endständigen  $NH_2$ -Gruppe Reaktionsprodukte mit erhöhtem Molekulargewicht. Diese Polymerisationen sind ein Beispiel für eine anionische Ionenkettenpolymerisation, ausgelöst durch das  $NH_2$ -Ion. Die reaktionskinetische Auswertung der Versuche in Bezug auf Polymerisationsgeschwindigkeit, Verteilungsfunktionen und mittleres Molekulargewicht zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

J. SMETS und A. RECKERS, Löwen: *Die Polymerisation und Mischpolymerisation des m-Nitrostyrols*.

Das m-Nitrostyrol polymerisiert unter dem Einfluß von Peroxyden zu Polymeren, deren Molekulargewicht 2–3000 nicht überschreitet. Mit Metallhalogeniden, wie Aluminiumchlorid oder aber auch Borfluorid, ergeben sich Polymere mit einem Molekulargewicht bis zu 1000. In Gegenwart von Peroxyd ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bei  $75^\circ$  5–6 mal langsamer als die des Styrols. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds in Nitrostyrol ist größer als in Styrol. Die verringerte Polymerisationsgeschwindigkeit des Nitrostyrols wird also nicht durch eine verlangsamte Zersetzung des Katalysators, sondern durch den Einfluß der Nitro-Gruppe bewirkt. Die Geschwindigkeit der durch Benzoylperoxyd ausgelösten Reaktion ist proportional der Menge des Katalysators.

Es wird ein Reaktionsschema vorgeschlagen, in dem Nitrostyrol bei der Startreaktion sowohl normal an der Olefin-Doppelbindung als auch anormal an einer der Doppelbindungen des aromatischen Ringes reagieren soll. Durch die anormale Addition entsteht ein Radikal, dessen Stabilität durch innermolekulare Mesomerie so weitgehend stabilisiert ist, daß keine weiteren monomeren Molekeln mehr angelagert werden. Die Mischpolymerisation des Nitrostyrols mit Styrol, p-Chlorstyrol und Methacrylsäure-methylester ergibt nur Polymerisate mit Molekulargewichten von 600–2000.

KATCHALSKY und GILLIS, Rehovoth: *Die Theorie der potentiometrischen Titration von polymeren Säuren.*

Die potentiometrische Titration polymerer Säuren weicht erheblich von der monomerer Säuren ab. Die Kurve der  $pH$ -Werte gegen die Menge des zugegebenen Alkalis verläuft wesentlich steiler als bei niederen Säuren und es ist nicht möglich, das potentiometrische Verhalten durch eine einheitliche Dissoziationskonstante zu definieren, vielmehr wird für jeden Punkt der Kurve eine verschiedene Dissoziationskonstante erhalten, deren Größe mit wachsendem  $pH$ -Wert abfällt.

Es wird eine Theorie ausgearbeitet, in der dieses abweichende Verhalten polymerer Säuren auf zwei Gründe zurückgeführt wird, nämlich die Arbeit, die notwendig ist, um das Wasserstoff-Ion aus dem Feld der ionisierten Gruppen zu entfernen und durch die Arbeit, die durch die polymere Molekel bei der Streckung durch elektrostatische Kräfte verrichtet wird. Die Berechnung dieser beiden Effekte wird durchgeführt unter Annahme einer statistisch verknäuelten polymeren Kette, die gleichmäßig verteilte elektrische Ladungen enthält.

Es wird eine Formel abgeleitet, mit der auf Grund der Größen dieser Effekte der  $pH$ -Wert aus dem Grad der Neutralisation voraus berechnet werden kann. Dabei ist in Übereinstimmung mit dem Experiment die Dissoziationskonstante unabhängig vom Molekulargewicht. Die Formeln (verschieden für Wasser und organische Lösungsmittel) wurden mit befriedigender Übereinstimmung an Polyacryl- und Polymethacrylsäure und an Copolymeren von Vinylacetat und Crotonsäure ausgeführt.

R. ARNOLD und J. Th. G. OVERBEEK, Utrecht: *Die Dissoziation und spezifische Viscosität von Polymethacrylsäure.*

Es wurde früher von Overbeek eine Theorie aufgestellt, die die Änderung der Dissoziationskonstanten beim Neutralisieren einer makromolekularen mehrbasischen Säure mit dem Radius des makromolekularen Knäuels in Beziehung setzt. Dabei wird die Molekel als sphärisch-symmetrisch, mit einer kontinuierlich verteilten Ladung auf Grund der ionisierten Gruppen, angenommen. Für die Verteilung dieser Ladung wurden drei Fälle berücksichtigt, nämlich gleichmäßige Verteilung durch das gesamte Volumen des Knäuels, eine Gaußsche Verteilung und schließlich wieder eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche des Knäuels. Es wurden Berechnungsformeln entwickelt, wobei die Änderung der Dissoziationskonstanten als Funktion des Radius des Knäuels und der Ladung auf der Molekel in Beziehung gesetzt wird. Zur Prüfung der Theorie wurden Lösungen verschiedener Polymethacrylsäuren partiell neutralisiert und die erhaltenen  $pH$ -Werte und Viscositäten der Lösungen bestimmt. Die so erhaltenen Radien wurden in die Debye'sche Viscositätsformel eingesetzt und es wurde befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den errechneten Viscositäten bei geringem Dissoziationsgrad erhalten. Bei höheren Ionisationsgraden scheint es, daß die Annahme des Knäuels als Kugel mit kontinuierlich verteilter Ladung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. In diesem Falle werden die besten Resultate mit einer Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Knäuels erhalten.

A. J. STAVERMANN, Delft: *Die Entropie von hochmolekularen Lösungen.*

Die Theorie von Huggins zur Berechnung der freien Energie und Entropie hochmolekularer Lösungen wechselnder Konzentration ist nicht anwendbar für ringförmige Molekeln und wird daher auf diese erweitert. Die neue Gleichung gilt für Molekeln jeder Gattung und ist auch für Gemische aller Arten von Molekeln anwendbar.

O. KRATKY und G. POROD, Graz: *Röntgenuntersuchungen gelöster Fadenmolekeln.*

Die Arbeit bringt eine Analyse der Röntgenstreu Kurve von verdünnten Lösungen mit Fadenmolekeln. Die „Kleinstwinkelstreuung“, herührend von der Streuung der Fadenmolekeln als Ganzes, gibt auf den Streuwinkel null extrapoliert das Molekulargewicht — entsprechend den Verhältnissen bei der Streuung von sichtbarem Licht. Dann kommen die Winkelbereiche, die der Streuung größerer noch vielfältig orientierter bzw. kürzerer schon vorwiegend gerader Kettenstücke entsprechen und schließlich bei großen Winkeln die Streubeträge der monomeren Gruppen und einzelner Atome. Um die Interferenzwirkungen im einzelnen zu erfassen, wird die übliche Statistik der Fadenmolekeln durch Einführung der sog. Persistenz verbessert. Dabei gibt die Persistenz oder Nachwirkung an, wie weit beim üblichen Stäbchen- oder Segmentmodell die Richtung eines Stäbchens von derjenigen des vorhergehenden unabhängig ist. Damit wird die Persistenz ein Maß für die Steifheit der Fadenmolekeln, und zwar ist die Persistenzlänge gleich der Hälfte der Vorzugslänge eines Segments im Sinne von Kuhn. Die Persistenz läßt sich aus der Röntgenstreu Kurve ableiten. Diesbezügliche Messungen ergeben bei Polyvinylbromid und Nitrocellulose gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden abgeschätzten Vorzugslängen. Jedenfalls ist die Nitrocellulose-Kette viel steifer als die des Polyvinylbromids. Die neue Methode gibt direkt die Gestalt und Abmessungen von Fadenmolekeln in Lösung und dürfte daher trotz der großen experimentellen Schwierigkeiten sicherer sein als Auswertungen von Messungen der Viscosität, Strömungsdoppelbrechung, Sedimentation u. dgl.

P. PUTZEYS und L. VERHOEVEN, Löwen: *Die Lichtzerstreuung in Glykogen- und Dextrin-Lösungen.*

Die mittels Messungen der Lichtzerstreuung bestimmten Molekulargewichte von Muskel- und Leberglykogen des Kaninchens sind unabhängig von der Glykogen-Konzentration und der Stärke des Elektrolyten. Diese Glykogene verhalten sich also wie ideale Nichtelektrolyte. Im Ge-

gensatz dazu zeigen handelsübliche Proben von Glykogen keine derartige Unabhängigkeit. Ihr extrapoliertes Molekulargewicht ist außerdem kleiner. Man wird daher vermuten, daß die in der Literatur beschriebenen Glykogene, die eine ähnliche Abhängigkeit zeigen, abgebaute oder unreine Proben sind.

L. E. AMBORSKI und G. GOLDFINGER, Buffalo (USA) *Mechanismus der Verfestigung III. Die Viscosität von Ruß-Suspensionen in GR-S-Lösungen.*

Es wurde die Viscosität von Ruß (carbon black) in GR-S-Lösungen mit Hilfe eines Stormer-Viscosimeters bei verschiedenen Schubspannungen  $\tau$  gemessen und daraus die relativen Viscositäten für  $\tau = 0$  bestimmt. Mit Hilfe der Einsteinschen Viscositätsgleichung wurde das Volumen der Partikelchen bestimmt und festgestellt, daß unter den obwaltenden Bedingungen an den Rußteilchen 150 bis 200 Å dicke Kautschukschichten haften.

J. G. KIRKWOOD, Pasadena: *The Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes in Solutions of Flexible Macromolecules.*

Es wird eine Erweiterung der Kirkwood-Risemanschen Theorie der Viscosität von Lösungen mit Fadenmolekeln gegeben, die vor allem für die nichtstationären Zustände und die dabei auftretenden Relaxationserscheinungen von Bedeutung ist.

S. NEWMAN, J. RISEMAN und F. EIRICH, Brooklyn: *Die Gestalt von Makromolekeln in Lösung und die Beziehungen der hydrodynamischen Parameter.*

An fraktionierten Polystyrolen werden in der Ultrazentrifuge die Sedimentationskonstanten gemessen und daraus in Verbindung mit osmotischen und Viscositätsmessungen die grundlegenden Parameter der hydrodynamischen Kirkwood-Risemanschen Theorie der Viscosität und Diffusion von Lösungen mit Fadenmolekeln bestimmt. Die Untersuchung ergibt, daß man mit diesen Parametern die empirischen Korrelationen zwischen der Sedimentationskonstanten, der Translations- und Rotationsdiffusionskonstanten und der Viscositätszahl befriedigend darstellen kann. Es ergibt sich, daß die Sedimentationskonstante, bezogen auf unendliche Verdünnung proportional mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht ansteigt, daß die Steigung und der Ordinatenabschnitt der Geraden vom Lösungsmittel abhängen. Die Abhängigkeit der Form vom Lösungsmittel ergibt sich ähnlich wie aus der Viscositätszahl. Auch aus der Sedimentationskonstanten konnte die mittlere Länge der Fadenmolekeln berechnet werden.

A. PETERLIN, Laibach: *Die akustische Doppelbrechung makromolekularer Lösungen.*

Die unter dem Einfluß von Ultraschallwellen in einer Lösung mit Fadenmolekeln zu erwartende Doppelbrechung wird unter Zugrundelegung eines Knäuelmodells theoretisch untersucht. Es zeigt sich, daß diese akustische Doppelbrechung proportional der Wurzel aus der Schallintensität, der Zahl der Fadenmolekeln und der optischen Anisotropie des Fadenelements verlaufen muß, daß sie dagegen von der Viscosität, den geometrischen Abmessungen und der Form der Molekel unabhängig ist. Aus diesem Grunde nimmt der Effekt bei konstanter Konzentration wie der osmotische Druck mit wachsendem Polymerisationsgrad ab. Nur die Relaxationszeit der Doppelbrechung und die Phasenverschiebung zwischen der einfallenden Schallwelle und der Doppelbrechung hängen von der Molekelform ab.

Die akustische Doppelbrechung ist bisher nur bei hochviscosen Flüssigkeiten, wie Rizinusöl, und bei kolloidalen Lösungen (Vanadiumoxyd-sol) beobachtet worden. Nach den Rechnungen des Vortr. sind gut meßbare Effekte bei der Mehrzahl von Hochpolymeren im Bereiche niedriger Molekulargewichte und bei Konzentrationen von einigen Prozent zu erwarten. Die Methode der akustischen Doppelbrechung, die dieselben Größen wie die Strömungsdoppelbrechung liefert, könnte im Übergangsbereich von den Monomeren zu den niedermolekularen Ketten, wo die Maxwell'sche Konstante sehr klein ist, nützlich werden.

O. KÜNZLE, Basel: *Einfluß mittlerer Ionenkonzentrationen auf die elektrostatische Energie von Fadenmolekeln in Lösung.*

Kuhn, Künzle und Katschalyky haben vor kurzem gezeigt, daß Fadenmolekeln mit ionisierbaren Gruppen, wie die der Polymethacrylsäure, sobald diese aufgeladen werden, wegen der gegenseitigen Abstoßung der gleichsinnigen Ladungen innerhalb der Molekel sich entknäueln und u. U. völlig strecken können. Künzle berechnete die freie elektrische Energie solcher Fadenmolekeln in Abhängigkeit der mittleren Länge (Abstand der Molekelenden) für verschiedene Konzentrationen und Salzzusätze. Mittels der freien Energie läßt sich die Verteilungsfunktion für die Länge, d. h. die Entknäuelung berechnen. Auf dieser Grundlage wird weiterhin die Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen berechnet und mit den Beobachtungen an Polymethacrylsäure-Lösungen verglichen.

J. J. HERMANS, Groningen: *Lichtzerstreuung durch geladene Teilchen in Elektrolytlösungen.*

Auf die in einem Elektrolyt gelösten Ionen läßt sich die übliche Schwanungstheorie der Lichtzerstreuung nicht mehr anwenden. Der Grund ist, daß deren Voraussetzung, Schwankungen der Konzentration in den einzelnen Volumenelementen seien nicht mehr voneinander unabhängig, wie Vortr. zeigt, schon bei Konzentrationen über  $10^{-4}$  Mol/l nicht mehr zutrifft. Daher behandelt Vortr. die Streuung als einen zwischenmolekularen Interferenzeffekt und berechnet die Überlagerung der von den einzelnen Ionen herrührenden Wellenzüge. Dazu muß eine

Verteilungsfunktion der Streuzentren gegeben sein. Unter der Annahme, daß ein kolloidales Teilchen zusammen mit seiner elektrischen Doppelschicht als streuende Einheit behandelt werden kann, wird die Streuung an massiven kugelförmigen Teilchen, sowie an Knäuelmolekeln berechnet.

G. OSTER, London: Die Streuung von sichtbarem und Röntgenlicht durch konzentrierte Lösungen von Makromolekeln.

Es wird vor allem die Streuung bei größeren Konzentrationen, wo also die zwischenmolekularen Interferenzen wesentlich werden, theoretisch behandelt. Die Ansätze von Zernicke und Prins für kugelsymmetrische Verteilung der gelösten Partikel wird auf längliche Teilchen erweitert, bei denen neben der räumlichen Verteilung auch die Orientierungsverteilung berücksichtigt werden muß. Die Theorie wird auf Lösungen von Tabak-Mosaik-Virus angewandt und das Auftreten zweier Phasen erklärt, sowie die Ausbildung von dreidimensionalen Kristallen in der Bodenschicht einer 2,5proz. Lösung wahrscheinlich gemacht.

[VB 172]

## Chemical Society London

London, 30. November 1949.

Bei einem von der Chemical Society am 30. 11. 1949 in der Royal Institution in London veranstalteten Symposium über die Chemie des Fluors wurde über in England erzielte Fortschritte berichtet.

Anodenerscheinungen bei der Fluor-Herstellung. (A. J. Rudge). Bei Verwendung eines KF-HF-Elektrolyten, der mindestens 42% HF enthält, und einer Kohleanode wird Fluor am Elektrolyt/Elektrode/Gas Zwischenraum entwickelt. Ein Diaphragma ist überflüssig, wenn die kritische Stromdichte nicht überschritten und der Kontaktwinkel zwischen Anode und Schmelze etwa 150 bis 160° beträgt. Störende Polarisierungseffekte können durch Verwendung spezieller Anoden aus amorphem Kohlenstoff innerhalb bestimmter Stromdichten ausgeschaltet werden.

Herstellung und Eigenschaften von Chlortrifluorid. (R. le G. Burnett, A. A. Banks). Dichte, Oberflächenspannung und Parachor von Chlortrifluorid wurden gemessen. Reaktionen mit Chlortrifluorid können in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder fluorierten Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden. Zahlreiche organische Verbindungen werden leicht, aber selten vollständig durch Chlortrifluorid fluoriert.

Bromtrifluorid als ionisierendes Lösungsmittel<sup>1)</sup>. (H. J. Emeléus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, V. Gulmann). Die Eigendissoziation von Bromtrifluorid wurde durch Leitfähigkeitsmessungen und Neutralisationsreaktionen erwiesen. Bromfluorobasen und Bromfluoroniumsäuren werden beschrieben und die präparative Bedeutung von Ionenreaktionen in Bromtrifluorid durch die Darstellung bisher unbekannter komplexer Fluoride unter Beweis gestellt. Die Analogie mit anderen nicht-wäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln wird aufgezeigt.

Dissoziationsenergie der Fluor-Molekel. (M. G. Evans, E. Warhurst, E. Whittle). Eine Neubestimmung der Dissoziationsenergie der Fluor-Molekel wird beschrieben. Als wahrscheinlicher Wert wird eine Dissoziationsenergie zwischen 33 und 43 kcal/Mol angegeben.

Reaktionsgeschwindigkeit von Natrium-Atomen mit Fluoromethanen. (M. G. Evans, E. Warhurst, W. Whittle). Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Na-Atomen mit CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> und CF<sub>4</sub> zeigt ein Maximum beim Fluoroform, während bei den entsprechenden Chlor- und Brommethanen ein stetes Ansteigen vom Mono- zum Tetrahalogenid beobachtet wurde.

Organische Fluor-Verbindungen. (M. Stacey). Die Methoden zur Einführung des Fluors in organischen Verbindungen und ihr Anwendungsbereich werden besprochen.

Die Chemie von Jodtrifluormethan und Jodpentafluoräthan. (R. N. Haszeldine, J. Banus). Bei der heterolytischen Spaltung von CF<sub>3</sub>J und C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>J mit Kalilauge wird Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht. Bei homolytischer Spaltung entsteht das CF<sub>3</sub>-Radikal, das zur Polymerisation von Olefinen befähigt ist. Die Organometallverbindungen CF<sub>3</sub>HgJ, Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, As(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, As(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J, S(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, P(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und P(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J werden beschrieben.

Trifluoressigsäure und ihre Derivate (J. C. Tatlow). Trifluoracetate sind unbeständiger als die entsprechenden Acetate. Zucker und Cellulose können mit Trifluoressigsäureanhydrid trifluoracetyliert werden. Das Anhydrid bildet mit Salpetersäure eine ausgezeichnete Nitriersäure.

V. Gutmann. [VB 169]

<sup>1)</sup> Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

## GDCh-Ortsverband Berlin

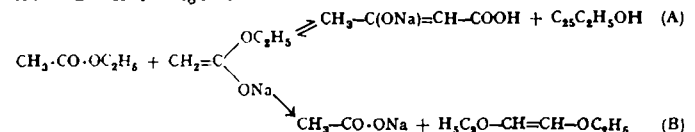
am 9. 1. 1950

H. SCHEIBLER, Berlin: Über die Konkurrenzreaktionen: Acetessigsäurekondensation und Äthendioläther-Spaltung<sup>1)</sup>.

Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Acetessigsäureester aus Essigester und Na (Geuther 1863) konnte 1923 von Votr. verbessert werden und wurde schließlich durch ein Kontaktverfahren der IG-Farbenindustrie (1942; Anlagerung von Alkohol an Diketen) völlig verdrängt.

Es wurde beobachtet, daß nach dem ursprünglichen Verfahren nach Abdampfen des überschüssigen Essigesters im Vakuum ein Salzgemisch, das außer Natriumacetessigester noch Natriumacetat enthielt, erhalten

wurde. Letzteres bildet sich nach einer Konkurrenzreaktion, (B) die neben der Acetessigsäure-Kondensation A eintritt:



Nach Reaktion B entsteht neben Natriumacetat Diäthoxyäthen. Dieser ungesättigte Äther (Kp 76–78) war früher als 1.1-Diäthoxyäthen (Keten-diäthylacetal) angesehen worden. Das von McElvain dargestellte Keten-acetal war aber damit nicht identisch, so daß man zu dem Schluß kam, daß es sich um 1.2-Diäthoxyäthen handelt, das in cis- und trans-Form vorkommen kann.

1.2-Diäthoxyäthen wurde nach vier Methoden dargestellt; vorteilhaft erwies es sich, diesen ungesättigten Äther aus Äthoxyacetaldehyddiäthylacetal durch Abspaltung von Alkohol mit Phthalsäureanhydrid darzustellen. Diese Verbindung (I) hat den Kp 78–79°. Außer einer geringen Siedepunktdifferenz unterscheidet es sich von der aus Essigester erhaltenen Verbindung (II) durch schnellere Entfärbung von soda-alkalischer KMnO<sub>4</sub>-Lösung. Br<sub>2</sub> in Chloroform reagiert mit beiden Verbindungen unter Entfärbung. Die Verseifung der beiden Bromanlagerungsprodukte lieferte Glyoxal, das als Osazon nachgewiesen wurde. Somit handelt es sich sowohl bei I als auch bei II um 1.2-Diäthoxyäthen. Der Beweis, daß es sich bei I um die trans-Form und bei II um die cis-Form handelt, wurde dadurch erbracht, daß I eine Molekelverbindung mit 2 Mol AlCl<sub>3</sub> liefert, während II eine mit einer Molekel AlCl<sub>3</sub> bildet. Da die Äther 1 Mol AlCl<sub>3</sub> an das O-Atom binden, die Acetale aber nur 1 Mol AlCl<sub>3</sub> an die beiden O-Atome, so verhält sich I wie ein 2-facher Äther, während II Ähnlichkeit mit einem Acetal besitzt. Durch Einwirkung von Triphenylcarbinol-kalium auf 2 Mol Essigester in siedender ätherischer Lösung konnte II mit 65proz. Ausbeute erhalten werden. Die hierbei gebildete Kalium-Verbindung der Enolform des Essigesters als Methylen-Komponente reagiert mit der anderen Essigester-Molekel als Esterkomponente unter Bildung einer Molekelverbindung, die das Zwischenprodukt sowohl der Reaktion A als auch der Reaktion B darstellt.

Sch. [VB 163]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen und Technische Akademie Bergisch Land

Elberfeld, 10. Januar 1950

H. WIEDMANN, Burgstall/Murr: Das „Aluminiumalkoholat-Verfahren“, eine Methode zur Gewinnung von Reinaluminium und neuartigen Aluminium-Verbindungen.

Ursprünglich war nur die Gewinnung von Reinaluminium aus Aluminium-Abfällen unter Rückgewinnung der Legierungsbestandteile vorgesehen. Die Weiterentwicklung bei den Chemischen Werken Rheinpreußen ergab eine Vielzahl reiner und teils neuartiger Aluminium-Verbindungen aus Abfallaluminium.

Votr. erläuterte Eigenschaften und Reaktionen der Aluminiumalkoholate, insbes. des Aluminium-sek.-butylats, das sich besonders günstig erwies.

Die Abfallspäne werden nach Aktivierung mit sek. Butanol zur Reaktion gebracht, hierauf wird das Rohalkoholat im Vakuum destilliert. Die Schwermetalle liegen dann vorwiegend metallisch vor. Nebenprodukt ist sehr reiner Wasserstoff.

Durch Hydrolyse der Alkoholate werden reinste Hydroxyde bzw. nach dem therm. Abbau Oxyde des Al erhalten, die verhüttet werden können. Analyse: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,003%, MnO Spuren, MgO 0,03%.

Der Destillationsrückstand enthält z. B. bei Anwendung von Spänen der Bohr- und Drehqualität ca. 13% Cu. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist vom Preis des angewandten Alkohols sowie den Verlusten desselben beim Kreislauf abhängig.

Votr. ging dann auf die Reaktionsprodukte der aus dem Verfahren gewinnbaren Alkoholate ein. Es konnten die wesentlichen Modifikationen des Aluminiumhydroxyds wahlweise gewonnen werden, u. a. ein über Monate beständiges und in verdünnten Säuren leicht lösliches α<sub>2</sub>. Die Neigung zur Polymerisation bei den Al-hydroxyden und ihre bactericide Wirkung wurde erörtert. Die Gewinnung von hochproz. reversiblen Solen und Gelen für Virusadsorbate und textilchemische Zwecke ist nach dem Verf. besonders einfach. Einem voluminösen und leichten Aluminiumhydroxyd bzw. -Oxyd mit einem Schüttgewicht von 6–10 g/100 cm<sup>3</sup> (weißer Ruß) kommt eine Bedeutung als verstärkender Gummifüllstoff zu. Außerdem konnte aus den Alkoholaten ein neuartiges Adsorptionsmittel gewonnen werden, das in seiner Wasseraufnahme die bisher bekannten Gele sowie Silicagel um 80–100% übertrifft. In diesem Zusammenhang steht die Gewinnung von hochaktiven Kontakten und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkatalysatoren.

Bei der Umsetzung mit verd. Säuren ergibt sich eine neuartige essigsäure Tonerde mit nur 10% des Essigsäuregehalts des Acetats nach DAB 6, wodurch sich neben der Ersparnis von Essigsäure insbes. pharmakologische Vorzüge ergeben. Textilchemisch sind das aus dem Verf. gewinnbare Aluminiummonoformiat und ähnliche Verbindungen von Interesse. Die Umsetzung der Alkoholate mit Fettsäuren und Säureanhydriden ergab neuartige Verbindungen, die organische Lösungsmittel stark gelatinieren.

Zum Schluß wurde auf aluminium-organische Verbindungen eingegangen, die kunstharzähnlichen Charakter besitzen und Eigenschaften vermuten lassen, wie sie die siliciumorganischen Verbindungen aufweisen.

W. [VB 171]

<sup>1)</sup> S. H. Scheibler u. H. Baganz, Liebigs Ann. Chem. 565, 157 [1949]; H. Scheibler, ebenda 565, 176 [1949].