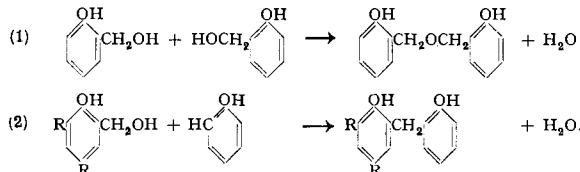


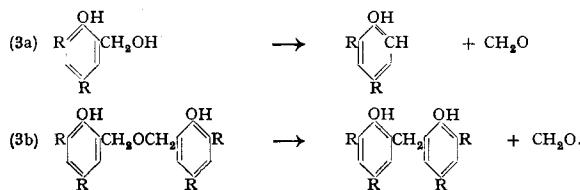
Zur Kinetik der Polykondensation (Härtung) von Phenolalkoholen¹⁾

Von Dr. H. KÄMMERER, Mainz
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Phenolalkohole, die als Modelle der Resole gelten können, dienen auch unmittelbar zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen. Ein Ergebnis der letzten Jahre der Phenolharzchemie besteht darin, daß bei niedrigen Kondensations-Temperaturen (bis etwa 150° C; in Ausnahmefällen bis 180° C) die Verätherung der Methyol-Gruppen (1) untereinander vorherrscht neben der in geringerem Ausmaß verlaufenden Wasserabspaltung aus einer Methyol-Gruppe und einem reaktiven Kernwasserstoff eines Phenols (2):



Neben der Wasserabspaltung wird bei der Polykondensation von Phenolalkoholen auch eine Formaldehyd-Abspaltung beobachtet, die folgendermaßen ablaufen kann:



Wird der Formaldehyd nach (3a) abgespalten, so ist die weitere Polykondensation am freigelegten reaktiven Kernwasserstoff nach (2) möglich.

Die angeführten Reaktionen, die das sog. primäre Härtungsstadium kennzeichnen, zeigen, daß auf eine Verknüpfung zweier monomerer Einheiten (Phenolalkohol + Phenolalkohol bzw. Phenolalkohol + Phenol) der Austritt einer Moleköl Wasser kommt. Diese Beziehung „Verknüpfung-Wasseraustritt“ liegt auch einer Kinetik der Polyveresterung zugrunde, die von P. J. Flory²⁾ entwickelt wurde. Die Übertragbarkeit dieser Polyveresterungs-Kinetik auf die Polykondensation der Phenolalkohole im primären Härtungsstadium wird gezeigt an Hand von Reaktionskurven, die H. v. Euler³⁾ mit seinen Mitarbeitern ver-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung u. Auszug aus einem Vortrag bei einem gemeinsamen Kolloquium der naturwissenschaftl. Institute der Universitäten Mainz und Straßburg (18. und 19. März, Mainz).

²⁾ Vgl. P. J. Flory in „High Molecular Weight Organic Compounds“, R. E. Burk u. O. Grummitt, 1949, New York.

³⁾ Vgl. H. v. Euler u. S. v. Kispéczy, Z. physik. Chem. (A) 189, 109 [1941].

öffentlicht hat, und von Polykondensationsversuchen am p-Kresoldialkohol⁴⁾. Die benutzte kinetische Größe wird definiert:

$$\frac{\text{Zahl der umgesetzten Methyol-Gruppen}}{\text{Zahl der eingesetzten Methyol-Gruppen}} = p.$$

Der 0. bis 3. Reaktionsordnung entsprechen dann folgende Gleichungen:

$$c_0 - c_0(1-p) = t; \ln \left(\frac{1}{1-p} \right) = k \cdot t; \frac{1}{1-p} = k \cdot c_0 \cdot t + 1 \text{ und}$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2 \cdot c_0 \cdot k \cdot t + 1$$

(c_0 = Konzentration der Methyol-Gruppen zu Beginn der Reaktion; k = Konstante; t = Kondensationszeit).

Bei Versuchen am p-Kresoldialkohol bei 130° C zeigt sich, daß die Polykondensation nicht reproduzierbar verläuft, wenn man nicht beachtet, daß von der Darstellung des Phenolalkohols eingeschleppte, geringe Natrium-Mengen entfernt werden. Das Natrium, dessen Anteil gewöhnlich 0,50% oder geringer beträgt, erweist sich im Zusammenhang stehend mit der Menge des abgespaltenen Formaldehyds. Insbesondere ist diese Menge bei gleicher Kondensationszeit und -temperatur um so größer, je höher der Natrium-Gehalt ist. Die Kondensation des p-Kresoldialkohols zeigt bei einem Natrium-Gehalt von 0,01% gegenüber einem Gehalt von 0,00%⁵⁾ eine Formaldehyd-Abspaltung, die noch eindeutig nach Romijn-Signer verfolgbar ist.

Kondensiert man aber einen möglichst Natrium-freien p-Kresoldialkohol in Silber- bzw. Platingefäßen (um auch die Wirkung des Natriums in den Gefäßwandungen auszuschalten), so verläuft die Reaktion bei 130° C praktisch ohne Formaldehyd-Abspaltung. Die kinetische Größe p ist deshalb hierbei experimentell besonders leicht bestimmbar:

$$p = \frac{2 n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})}}$$

($n_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molzahl des abgespaltenen Wassers, durch Gewichtsverlust und sorgfältige Trocknung des Harzes bestimmt; $n_{\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})}$ = Molzahl der eingesetzten Methyolgruppen). Der Faktor 2 ergibt sich daraus, daß auf eine Moleköl frei gewordenen Wassers zwei verbrauchte Methyol-Gruppen kommen.

Die Polykondensation des p-Kresoldialkohols verläuft bei 130° C und unter den angegebenen Bedingungen eindeutig nach der 1. Reaktionsordnung wie auch die des o-Kresol-dialkohols unter gleichen Bedingungen, wie eine vorläufige Versuchsreihe zeigt⁵⁾ (entspr. Veröffentlichungen sind im Druck in „Die makromolekulare Chemie“).

Eingeg. am 5. April 1952 [Z 25]

⁴⁾ Es wurden auch Versuche zur fraktionierten Fällung von Lösungen von p-Kresol-Formaldehyd-Harzen angestellt, um ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung von Harzfraktionen zu finden; W. Kern, H. Kämmerer, G. Dall'Asta und R. Dieck, Makromol. Chem. 6, 206 [1951].

⁵⁾ Eine p-Kresoldialkoholprobe, die in Bezug auf ihren Natrium-Gehalt von uns für rein gehalten wurde, zeigte spektroskopisch noch 0,0004% Natrium; Diplomarbeit M. Grossmann, Mainz 1952.

Versammlungsberichte

Kolloquium in Freiburg i. Br.

am 9. Februar 1952

W. HEISENBERG, Göttingen: Die Erzeugung der Mesonen in der kosmischen Strahlung.

Eine der aktuellsten Fragen bei den Untersuchungen über die kosmische Strahlung ist heutzutage die Frage nach der Entstehung der Mesonen in der hohen Atmosphäre. Man weiß zwar, daß die primäre kosmische Strahlung, die zu einem großen Teil aus schnellen Protonen besteht, in der hohen Atmosphäre Kernprozesse auslöst, wobei die sehr durchdringungsfähigen Mesonen entstehen. Im Brennpunkt des Interesses steht aber die Frage, wie der Mechanismus für die Entstehung der beobachteten Mesonenschauer (gleichzeitige Aussendung vieler Mesonen von einem Zentrum aus, auch Sterne genannt) zu deuten ist.

Experimentell untersucht man dieses Problem mit Hilfe der modernen Kernplatten. Diese Photoplatten besitzen eine besonders empfindliche Schicht, die nach der photographischen Entwicklung mit dem Mikroskop durchgemustert wird. Auch die Spuren der schnellsten Teilchen mit schwachem Ionisierungsvermögen lassen sich dann als Punktstrecke der entwickelten Körner erkennen.

Auch in Göttingen wurden in der letzten Zeit wiederholt Stapel von Photoplatten mit Ballongespannen in die Stratosphäre geschickt. Die Benützung von Ballongespannen bringt den Vorteil,

dass nach dem Platzen einiger Ballons das Gespann sich langsam wieder zu Boden sinkt, und daß dann die über dem Landungsplatz schwebenden Ballons den Landungsort weithin sichtbar markieren. Die Ballongespanne sind mit einem Sender ausgerüstet, der laufend den Luftdruck meldet und das Auffinden des Ballons erleichtert.

Beim Durchmustern der Platten findet man Sterne mit zahlreichen Mesonenspuren. Aus manchen treten neben den Mesonen auch Nukleonen aus, aus anderen nicht.

Für die Deutung dieser Mesonenschauer stehen sich zunächst zwei Auffassungen gegenüber. Beide gehen vom Stoß zweier Nukleonen aus. Diese Nukleonen werden als lorentz-kontrahierte Teilchen mehr oder minder zentral aufeinanderprallen. Im Überlappungsgebiet treten die Mesonenfelder in Wechselwirkung, und es werden Mesonen als Wellenpakete des Mesonenfeldes ausgesandt.

Heitler betrachtet den Vorgang nun weiter analog zum Röntgenbremsvorgang. Die Wechselwirkung der Mesonen untereinander ist schwach; wir haben eine lineare Wellengleichung. Es wird dann, wie bei der Bremsstrahlung, in alle Wellenzahlbereiche unterhalb einer gewissen Grenze gleichviel Energie emittiert. Die Grenzwellenlänge ist hier größtenteils gegeben durch die geringste Ausdehnung der lorentz-kontrahierten Stoßgebiete. Führt man diese Rechnung quantitativ durch, so bedeutet es die Aussendung weniger energiereicher Mesonen; in den meisten

Fällen ist pro Stoßvorgang nur ein ausgesandtes Meson zu erwarten. Die beobachteten Mesonenschauer sucht Jánossy daher als einen Kaskadenprozeß an verschiedenen Nukleonen desselben Kernes zu erklären. Die experimentellen Befunde sprechen jedoch gegen diese Auffassung. Einerseits sollte in diesem Fall die Abhängigkeit der Mesonenausbeute von der Ordnungszahl in verschiedenen Materialien stärker sein, als man beobachtet hat. (Die Multiplicität ist in Pb nur um 50 % höher als in C). Weiter hat man in jüngster Zeit Experimente über Mesonenerzeugung in flüssigem H₂ gemacht. Auch aus diesem bekam man Mesonenschauer, was sich mit der Heitler-Jánossyschen Auffassung schwerlich verträgt.

Heisenberg nimmt dagegen im Überlappungsgebiet eine starke Wechselwirkung an. Er betrachtet es als ein Stück Urmaterie, in dem Teilchen in verschiedenen metastabilen Eigenzuständen vorkommen und ausgesandt werden können. Durch die starke Wechselwirkung verteilt sich die Energie auf mehrere Mesonen. Die mittlere Energie des Mesons wird somit geringer. Dieser Ansatz entspricht einer nicht-linearen Wellengleichung.

Die Vorstellung der starken Wechselwirkung hat Fermi dazu geführt, das Bild eines thermodynamischen Gleichgewichtes zu benutzen. Dieses soll alsbald einfrieren, und man kann dann die Plancksche Strahlungsformel anwenden, um die Energieverteilung der Mesonen zu erhalten. Heisenberg hält diese Annahme des Einfrierens für sehr gezwungen.

Er gebraucht dagegen das Bild einer Stoßwelle, die sich vom Überlappungsgebiet aus fortpflanzt. Die Fourieranalyse des Gebietes zwischen den beiden Stoßwellenfronten gibt ihm die Richtungsverteilung der Mesonen verschiedener Wellenlänge, also der Energie. Bei hoher Energie, also starker Lorentz-Kontraktion erhalten wir so eine starke Anisotropie mit Aussendung der energiereichsten Mesonen nahe der Stoßrichtung. Transformiert man vom Schwerpunktssystem ins Laboratoriumssystem, dann entspricht diese Anisotropie zwei Kegeln in Vorrätsrichtung, einem schmalen und einem breiten. Beide Kegel sollten etwa gleichviel Teilchen enthalten. Ihre Öffnung ist ein Maß für die Gesamtenergie des Stoßes. In der Tat sind solche Kegel in den Photoplatten oft deutlich zu unterscheiden. Fermi erklärt sie aus der Erhaltung des Drehimpulses beim nichtzentralen Stoß. Bei Heisenberg sollten sie auch bei zentralen Stoßen auftreten.

Die Heisenbergsche Theorie führt auf hohe Mesonenzahlen im Einzelprozeß. Daß diese nicht immer beobachtet werden, läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß bei nichtzentralen Stoßen nur ein Bruchteil der Energie in Mesonen umgesetzt wird. Als Maßzahl für diesen Bruchteil führt Heisenberg die Größe des Überlappungsgebietes der Mesonenfelder beim Stoß ein.

Zum Schluß wurden die numerischen Ergebnisse der Theorie in einer Tabelle zusammengestellt und mit den experimentellen Ergebnissen aus einigen Sternen verglichen. Es treten tatsächlich mitunter hohe Multiplicitäten auf, die offenbar nur die Heisenbergsche Theorie verstehen läßt. Auch der nur schwache Anstieg der Mesonenenergie mit zunehmender Primärenergie scheint sich zu bestätigen. G. [VB 355]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 22. Januar 1952

H. J. AN TW EILER, Bonn: Ein neues lichtstarkes Mikrometerv erfahren bei Diffusions-, Sedimentations- und Elektrophoresever suchen.

Es wird gezeigt, daß das Jamininterferometer geeignet ist, den Dichteverlauf in einem Körper direkt aufzuzeichnen, wenn in den kohärenten Strahlengang (Bild 1) als zusätzliches optisches Glied

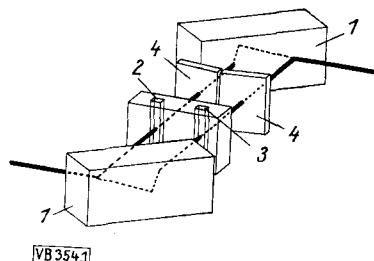


Bild 1

Die neue interferometrische Anordnung

1) Jaminprismen; 2) Meßkanal; 3) Vergleichskanal; 4) leicht gewinkelte Platten mit parallelen Flächen, die Lage und Abstand der Interferenzlinien auf einer Bildebene einstellbar machen

ein oder zwei leicht gewinkelte Planparallelplatten eingeschaltet werden. Die Winkelstellung der Platten beeinflußt Lage und Abstand der Interferenzstreifen auf der Bildebene, auf die durch ein astigmatisches optisches System die senkrechte Achse eines Kör

pers mit unterschiedlicher Dichte (z. B. Diffusions- oder Sedimentations- oder Elektrophoresecuvette) abgebildet wird. Der Verlauf eines Interferenzstreifens zeigt somit auf der Bildebene sofort das n , x -Diagramm, wobei unter n die Brechungszahl in beliebiger Höhe x der Cuvette verstanden ist.

Bild 2 zeigt Diffusionskurven einer Kaliumchlorid-Lösung, die zeitlich nacheinander mit unterschiedlichem Interferenzstreifenabstand (d. i. unterschiedlichem Meßbereich) aufgenommen wurden. Auf der Senkrechten ist unter Berücksichtigung des Vergrößerungsfaktors (2,7) die Cuvettenhöhe und auf der Waagerechten die Streifenzahl je cm des Originals aufgetragen. Die Belichtungszeit betrug $1/100$ sec bei normaler weißer Lichtquelle auf Leicafilm 17/10 DIN.

Es wird gezeigt, daß das System rechnerisch voll erfaßt werden kann.

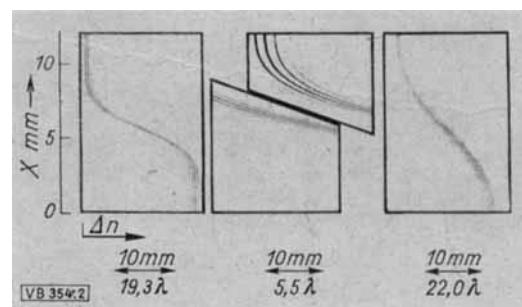
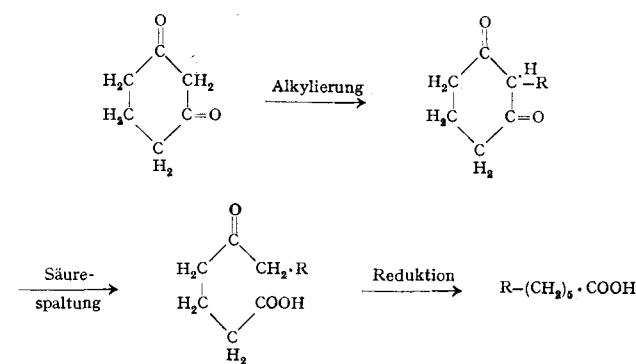


Bild 2
Diffusionsdiagramme einer Kaliumchlorid-Lösung gegen Wasser ($\Delta n = 33 \text{ Å}$). Die Kurven wurden zeitlich nacheinander mit unterschiedlichem Meßbereich aufgenommen

Gegenüber gleichempfindlichen Methoden (Philpot u. Cook sowie Svensson; cit. bei L. G. Longsworth, Analyt. Chemistry 23, 2449 [1951]) zeichnet sich das neue Verfahren durch eine mehr als 1000 fach höhere Lichtstärke, wesentlich kleineren Raumbedarf und einfacher zu variiierenden Meßbereich aus. Gegenüber gleichgroßen Apparaturen (H. Labhard, W. Lotmar u. P. Schmid, Helv. Chim. Acta 34, 2449 [1951]) hat das neue Verfahren eine mehr als zehnfach höhere Meßempfindlichkeit und bedarf einer mehr als 100 fach kleineren Belichtungszeit. (Eine ausführliche Darstellung erscheint in der Chem.-Ing.-Technik 24, 284 [1952]).

H. S T E T T E R, Bonn: Über eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren (mit W. Dierichs).

Nach D. Vorländer¹⁾ läßt sich Dihydroresorcin durch Säurespaltung mit Alkali glatt in δ -Ketocarbonsäure überführen. Davor ausgehend wurde eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Synthese langkettiger Carbonsäuren entwickelt. Sie beruht darauf, daß Dihydroresorcin durch geeignete Alkylierung in C-alkylierte Dihydroresorcinen überführt werden kann. Die Säurespaltung dieser alkylierten Dihydroresorcinen ergibt die um 6 C-Atome längeren δ -Ketosäuren, die durch Reduktion nach Wolff-Kishner in die zugehörigen Carbonsäuren überführt werden können.



Besonders hohe Ausbeuten an C-alkylierten Dihydroresorcinen wurden erhalten, wenn unter Verwendung von Methanol oder Wasser als Lösungsmittel das Kaliumsalz des Dihydroresorcin in möglichst hoher Konzentration mit solchen Alkylhalogeniden umgesetzt wurde, die besonders reaktionsfähiges Halogen besitzen.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 294, 253 [1897].