

G. REHAGE, Aachen: Güte der Lösungsmittel und Aktivierungsenergie der Viskosität hochpolymerer Lösungen.

Es wurde die Viskosität eines Polystyrols vom Mol-Gewicht 44000 in den schlechten Lösungsmitteln Methylacetat, Äthylacetat, Vinylacetat, Oxalsäure-diäthylester, Malonsäure-diäthylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Methyläthylketon und vergleichsweise in dem guten Lösungsmittel Toluol gemessen^{5, 6}). Unter einem schlechten Lösungsmittel sei ein solches verstanden, dessen Lösung eine Mischungslücke aufweist. Je höher die kritische Lösungstemperatur ist, um so schlechter ist das betreffende Lösungsmittel. Ein gutes Lösungsmittel dagegen bildet bei jeder Temperatur mit dem hochpolymeren Stoff eine homogene Lösung. Die Messungen zeigen, daß für alle schlechten Lösungsmittel der Ausdruck $\lim_{X^* \rightarrow 0} \frac{\delta A}{\delta X^*}$ eine lineare Funktion von T_{kr} ist. A ist die Aktivierungsenergie der Viskosität, X^* der Grundmolenbruch des Polymerisats und T_{kr} die kritische Lösungstemperatur⁷). A ergibt sich aus der Beziehung $A = \frac{\delta \ln \eta(X^*)}{\delta \left(\frac{1}{T}\right)}$, wobei $\eta(X^*)$ die Viskosität einer Lösung der Konzentration X^* bedeutet. Ein Lösungsmittel ist um so schlechter, je kleiner (negativer) der Grenzwert $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^* = 0}$ ist. Im guten Lösungsmittel Toluol erreicht $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^* = 0}$ den größten Wert. Somit erhält man die empirische Aussage, daß ein Lösungsmittel um so besser ist, je größer $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^* = 0}$ ist. Durch Viskositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen läßt sich also die „Güte“ eines Lösungsmittels bestimmen.

F. J. SONNTAG, Aachen: Über die ungestörte Adsorption von Polymethacrylsäure-methylester (PMME) an Quarzsand.

Adsorptionsversuche mit gelösten Hochpolymeren können nur unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden, da die gelösten Stoffe 1.) mechanisch bei Kollision der Adsorbenskörner abgebaut werden, 2.) infolge des polymolekularen Charakters des Polymerisates eine Adsorptionsverdrängung eintritt und 3.) die Adsorbenskörner sich elektrostatisch aufladen. Es wird eine Versuchsmethodik angegeben, bei der die genannten Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Die anschließenden Untersuchungen beschränkten sich auf das System PMME/Toluol/Quarzsand. Beim System Polystyrol/Toluol/Quarzsand war die Adsorption so gering, daß gravimetrisch (Mikrowaage) nichts mehr nachgewiesen werden konnte. In dem zuerst genannten System wurden untersucht: Die Abhängigkeit der Adsorption (adsorbierten Masse m_a) von der Konzentration (Langmuir/Vol-

mersche Adsorptionsisotherme mit Sättigung der Oberfläche), von der Temperatur (m_a fällt mit steigender Temperatur) und vom Polymerisationsgrad (m_a steigt mit P linear an).

R. HEUSCH, Leverkusen: Der Einfluß der chemischen Konstitution bei der Erniedrigung der Einfrieretemperatur⁸).

R. HUBER, Aachen: Die Hochfrequenztitration⁹).

H. HUH, Aachen: Verkleben von Aluminium mit einem modifizierten Polystyrol.

Polystyrol ergibt wegen seines unpolaren Charakters an Metalloxyd-Schichten nur relativ geringe Haftfestigkeiten. Durch Einbau polarer Gruppen kann die Haftung verbessert werden. Innerhalb einer Serie von isoviscosen Mischpolymerisaten aus Styrol und Maleinsäure wurde bei 0,1 % Maleinsäure ein Maximum der Haftfestigkeit ermittelt. Der Haftfestigkeitsabfall nach höheren Maleinsäure-Konzentrationen wurde durch einen Assoziationsmechanismus gedeutet, bei dem die Carboxyl-Gruppen durch H-Bindung untereinander abgesättigt und der Grenzfläche gegenüber inaktiviert werden. Mischpolymerisate mit Maleinsäureestern ergaben eine viel geringere Haftfestigkeit, die mit der Konzentration gleichmäßig (ohne ein Maximum!) anstieg. In diesem Falle unterbleibt eine Assoziation, da infolge Substitution keine H-Brücken ausgebildet werden. Die Butylester ergaben niedrigere Werte als die Methylester.

H. ASCHEID, Aachen: Über die Mischpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit Maleinsäure-diallylester.

An diesem Beispiel wurde die Mischpolymerisation eines kettenbildenden Monomeren mit einem netzwerkbildenden Monomeren behandelt. Die Polymerisation eines solchen Gemisches liefert bei genügend hohem Vernetzeranteil einen vernetzten hochmolekularen Körper. Es wurden Gemische mit verschiedenem Vernetzergehalt polymerisiert. Sämtliche Proben, auch die mit relativ hohem Vernetzergehalt, enthielten beträchtliche Mengen löslichen Polymerisates. Aus dieser Tatsache muß geschlossen werden, daß die beiden Komponenten im Gemisch verschieden schnell polymerisierten. Es ließ sich zeigen, daß der Vernetzer schneller polymerisiert. Das Reaktionsgemisch verarmt also während der Polymerisation laufend am Vernetzer, bis der Vernetzergehalt nicht mehr zur Ausbildung eines Netzwerkes ausreicht. Von diesem Punkt an wird nur noch lösliches Polymerisat gebildet. Mit Hilfe der experimentellen Daten, Konzentration des löslichen Polymerisats in den auspolymerisierten Proben bei verschiedenen Vernetzergehalten des Ausgangs-Reaktionsgemisches ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Mischpolymerisation berechnen. L. [VB 503]

⁵) E. Jenckel u. G. Rehage, Makrom. Chem. 6, 243 [1951].

⁶) E. Jenckel u. P. Rehage (noch unveröffentlicht).

⁷) Die kritischen Lösungstemperaturen wurden der Arbeit E. Jenckel u. G. Keller, Z. Naturforsch. 5a, 317 [1950], entnommen.

⁸) E. Jenckel u. R. Heusch, Kolloid-Z. 130, 89 [1953].

⁹) Vgl. K. Cruse diese Ztschr. 65, 237 [1953].

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

am 28. September 1953

F. ARNDT, Istanbul: Über die Oxydation von Endiolen und das Problem der organischen Sauerstoff-Radikale.

Es werden die beiden Reaktionen zwischen der Endiol-Gruppe und Eisen(III)-kation dargestellt: Das mit Eisen(III)-kation zu dem tieffarbigem Chelat vereinigte Endiol-monoanion wird nicht durch dieses chelatisierte Eisen(III) oxydiert, sondern nur durch „freies“, d. h. lediglich durch Lösungsmittel solvatisiertes Eisen(III)¹).

Hieraus ergeben sich allgemeine Gesichtspunkte für den Chemismus der Oxydation Sauerstoff-haltiger organischer Gruppen. Es wird oft angenommen, daß solche Oxydation am Sauerstoff beginne, d. h. daß zunächst je einem Sauerstoff-Atom ein Elektron entzogen werde unter Bildung von Sauerstoff-Radikalen als Zwischenprodukt. So wird z. B. für die Oxydation von Hydrochinon zu Chinon, die der Oxydation von Endiol zu α -Diketon weitgehend analog ist, angenommen, daß an jedem Hydroxyl ein Wasserstoff-Atom, d. h. ein Proton und ein Elektron, entzogen werde, und erst das so entstandene Sauerstoff-Diradikal dann in Chinon übergehe. Entsprechend wird für die Criegee-Spaltung von Glykolen mittels Bleitetraacetat, bei der ebenfalls im Endeffekt zwei Kohlenstoffelektronen, nämlich die der C-C-Bindung, entfernt werden, ein Sauerstoff-Diradikal als erstes Produkt angenommen. Nach dieser Auffassung sollte man aber erwarten, daß

der Elektronenaustausch zwischen Endiol und Eisen(III) vorzugsweise innerhalb des Chelats stattfindet, wo Sauerstoff und Eisen(III) ohnehin in engster Beziehung zueinander stehen. Der obige gegenteilige Befund spricht dafür, daß die Elektronen dort entzogen werden, wo sie am leichtesten zu haben sind, nämlich direkt am Kohlenstoff der C=C-Doppelbindung. Allgemein ist es daher nicht sinnvoll, eine Reaktion, die auf einen Elektronenentzug am Kohlenstoff hinausläuft, als mit einem Elektronenentzug am Sauerstoff beginnend darzustellen.

Letzten Endes ist die Frage der organischen Sauerstoff-Radikale ein Mesomerieproblem. Man kann für die Chinon-Molekel eine Grenzformel mit 6 π -Elektronen im Ring und zwei Sauerstoff-Septetten schreiben, aber wegen der überragenden Elektronenaffinität („electronegativity“) des Sauerstoffs wird solche Grenzformel ein so geringes „Gewicht“ haben, daß sie zu vernachlässigen ist. Dies gilt für alle Sauerstoff-radikalischen Formeln von Systemen, bei denen benachbarter Kohlenstoff Elektronen hergibt. — Das Acetoxyl-Radikal dagegen ist ein wirkliches Sauerstoff-Radikal, weil der Kohlenstoff des Carboxyls drei seiner Außenelektronen ohnehin an die beiden Sauerstoff-Atome „abgegeben“ hat und das vierte in der C-C-Bindung verbleibt. Schon 1944 zeigte Kharrash²), daß Acetoxyl-Radikale keine Glykol-Spaltung bewirken, so daß diese also nicht der Wirkung von radikalischen O-Atomen zugeschrieben werden kann.

F. A. [VB 504]

¹) Vgl. Chem. Ber. 85, 1150 [1952].

²) J. organ. Chemistry 14, 91 [1944].