

Zusammensetzung $\text{CoN}_{0.53}$ erhalten. Sank der Stickstoff-Gehalt unter $\text{N}_{0.5}$ (Abbau bei 180°C), so erhielt man eine neue Phase, die identisch mit der von Juza⁶) erstmalig dargestellten Co_2N -Phase (rhombisch verzerrtes hexagonales Gitter) war. Das Gitter dieser Phase blieb bis zur Zusammensetzung $\text{CoN}_{0.41}$ (Abbautemperatur 200°C) erhalten. Der Abbau bei 220°C führte ebenso wie der bei 250°C zu metallischem hexagonalem Kobalt, das noch geringe Mengen Stickstoff ($\text{CoN}_{0.04}$ bzw. $\text{CoN}_{0.03}$) enthielt. Die bei den verschiedenen Abbauteperaturen entstandenen Kobaltnitride können je nach dem Alterungsgrad des verwandten Kobaltamids in ihrer Zusammensetzung etwas variieren.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 169]

Polymerisation von kristallinem Acrylamid durch γ -Strahlen

Von ROLF SCHULZ,
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz,
A. HENGLEIN,
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Köln
sowie H. E. v. STEINWEHR und H. U. BAMBAUER,
Mineralogisches Institut der Universität Mainz

Acrylamid ist im festen Zustand polymerisierbar, so durch thermische Zersetzung von Azo-iso-Buttersäurenitrit unterhalb des Schmelzpunktes⁷). Durch γ -Strahlen tritt bereits bei Zimmertemperatur die Polymerisation im festen Zustand ein⁸). Sie wird durch Radikale ausgelöst, die im Verlauf von Ionisationsprozessen durch gebildete Compton- bzw. Photoelektronen entstehen. Die Acrylamid-Kristalle werden bei der Bestrahlung trübe. Behandelt man sie mit Wasser, so hinterbleibt ein unlöslicher, stark gequollener Rückstand eines offensichtlich vernetzten Polymeren, während der wasserlösliche Anteil des Polymerates aus der erhaltenen viscosen Lösung durch Eingießen in ein Methanol-Äther-Gemisch (1:1) ausgefällt werden kann. Die Umsätze bei unseren Versuchen betrugen 5–40 %.

20–40 stündiges kontinuierliches Extrahieren mit Methanol bei Zimmertemperatur löst aus dem bestrahlten Acrylamid den monomeren Anteil vollständig heraus. Im Rückstand, der aus vernetztem und unvernetztem Polymerisat besteht, lässt sich durch Bromid-Bromat-Titration⁹) keine Spur des Monomeren mehr nachweisen. Die Menge des durch Extraktion mit Methanol erhaltenen Rückstandes stimmt mit der Menge des Polymerates überein, die man bei Behandlung des γ -bestrahlten Acrylamids mit Wasser und anschließendem Ausfällen des Polymeren mit Methanol-Äther erhält.

Das bei der Extraktion zurückbleibende Polymere hat noch die gleiche äußere Kristallform wie das Monomere. Die Doppelbrechung bleibt fast unverändert erhalten. Beim Erwärmen unter einem Polarisations-Mikroskop, das mit einem Koller-Heiztisch ausgerüstet ist, verschwindet die Doppelbrechung erst zwischen 180 und 190°C ohne Veränderung der äußeren Kristallform und ohne Sintern. Beim Abkühlen tritt die Anisotropie nicht wieder auf. Das Monomere schmilzt dagegen unter den gleichen Beobachtungsbedingungen scharf bei $86–87^\circ\text{C}$. Das durch Ausfällung erhalten Polymere zeigt keine Doppelbrechung.

Kristalloptische und röntgenographische Untersuchungen:

a) Monomeres Acrylamid. Durch Umkristallisation aus Benzol oder Vakuumsublimation erhält man monomeres Acrylamid in Form flachtafeliger Kristalle. Diese zeigen ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zur Blättchenebene, außerdem senkrecht dazu mit Spaltwinkel bei 50° . In den pseudo-orthorhomischen Kristallen liegen Y und Z fast in der Blättchenebene, Z nahe parallel einer gut entwickelten Kante, nach der die Blättchen meist gestreckt sind. Der Axenwinkel beträgt für $\text{NaD} : 2V_x = 62^\circ$ (in der Literatur¹⁰) werden 58° aus 2E angegeben).

b) Bestrahltes Acrylamid. Die äußere Form der Kristalle ist nach der Bestrahlung, abgesehen von der Trübung, unverändert. Auch der Axenwinkel zeigt keinen augenfälligen Unterschied im Vergleich zum unbestrahlten Monomeren. Röntgen-Pulveraufnahmen geben praktisch das gleiche Interferenzbild wie das unbestrahlte Monomere.

c) Bestrahltes Acrylamid nach Extraktion des Monomeren. Es ist eine gewisse Kantenabrundung festzustellen; im allgem. ist aber die Kristallform erhalten geblieben. Die Interferenzfarben

⁶⁾ R. Juza u. W. Sachse, ebenda 253, 95 [1947].

⁷⁾ R. Schulz, G. Renner, A. Henglein u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 72, 20 [1954].

⁸⁾ A. Henglein u. R. Schulz, Z. Naturforsch. 9b, 617 [1954]. — Wie wir inzwischen erfahren haben, wurde die Polymerisation des Acrylamids im festen Zustand auch von R. B. Mesrobian, P. Andor, D. S. Ballantine u. G. J. Dienes (J. Chem. Physics 22, 565 [1954]) beobachtet.

⁹⁾ New Product Bulletin No. 28 „Acrylamide“, American Cyanamid Co.

unter dem Polarisationsmikroskop sind stark erniedrigt. Der negative optische Charakter und die ungefähre Orientierung sind erhalten, dagegen hat der Axenwinkel in mehrdeutiger Weise abgenommen: es wurden „Kristalle“ mit Axenwinkeln von ca. $27–28^\circ$, aber auch praktisch 1-axige beobachtet. Röntgenographisch dagegen ergibt sich nur noch ein Flüssigkeitsdiagramm. Auch bei einer Drehkristall-Durchstrahllaufnahme auf ebenem Film wurde ein textloses Flüssigkeitsdiagramm erhalten. Untersuchungen mit dem Zahlrohrgoniometer sind im Gange.

Somit ergibt sich, daß durch die Einwirkung von γ -Strahlen auf festes Acrylamid ein Polymeres erhalten werden kann, das äußerlich die Kristallform des Monomeren beibehalten hat und noch doppelbrechend ist. Wir schließen hieraus, daß die Wachstumsreaktion in der durch die Kristallstruktur vorgegebenen räumlichen Anordnung abgelaufen ist und betrachten diesen Vorgang als einen Sonderfall der sog. „Replica-Polymerisation“¹⁰). Da aber das erhaltene Polymere keinen röntgenkristallinen Körper darstellt, dürften die optischen Effekte auf einer Spannungs- oder Ordnungs-Anisotropie beruhen, die durch die fixierte Lage der Monomerenmoleküle während der Polymerisation zustande kommt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das benutzte röntgenographische Gerät.

Eingeg. am 16. März 1955 [Z 167]

Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Abhängigkeit von Spurenstoffen in Abwässern als Nachweis von Verunreinigungen

Von Dr. RUDOLF KÖPPEN
Privatlaboratorium, Bad Salzuflen

Der Einfluß geringer schädlicher Fremdstoffmengen auf die Reaktionen von Katalysatoren als auch Enzymen (Katalasen) ist bekannt^{11, 12}). Er kann als Nachweismethode für viele Stoffe in Abwässern verwertet werden¹³). Als Testreaktion wählt man am einfachsten die Zersetzung von verd. Wasserstoffperoxyd, wobei die Menge des gebildeten Sauerstoffs bei festgelegter Zeit und Temperatur das Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt und der Bruchteil der Reaktionsgeschwindigkeit von derjenigen in reinem Wasser ohne Hemmstoffe das Maß der Fremdstoffwirkung gibt.

Für die Untersuchungspraxis sind am geeigneten hochaktiven Platin-Katalysatoren mit festgelegter Aktivität. Verwendet wurde vornehmlich Platin auf Kieselgel^{14, 15}). Platin-Katalysator Nr. 17 wurde, vermischt mit feinpulvrigem, inaktivem Pulvern, z. B. Schlammkreide, verwendet (1 g Platin-Katalysator werden mit 100 g Schlammkreide verrieben. Von der Mischung wurden jeweils 0,1 g in 20 cm³ Lösung mit 0,5 cm³ Perhydrol von Merck eingesetzt. Damit waren 0,17 mg Platin in der Gebrauchs-Kontaktmenge enthalten).

Mit den Platin-Kontakten können vornehmlich Stoffe angezeigt werden, die als Gifte auf Atmungsfermente wirken. Als Indikatoren für physiologische Gifte sind sie nur schwer verwertbar¹¹), denn Alkali- und Erdalkalimetalle und bes. Magnesiumhydroxyd¹⁶) stören erheblich. Durch eine Partialvergiftung mit einem geeigneten Stoff, der zugleich als Puffersubstanz wirksam ist, kann der Einfluß der einfachen Salze praktisch ausgeschaltet werden. Bei Gegenwart von 5 % Glykokoll werden mit einer Reaktionsverzögerung nur anormale Beimengungen im Wasser angezeigt. 1 Mol Kaliumcyanid in 500 000 l Wasser setzt z. B. die H_2O_2 -Zersetzungsgeschwindigkeit bei 18°C auf die Hälfte herab. 1 Mol Hg(II)-chlorid in 3000 l Wasser vermindern die Sauerstoff-Bildung auf die Hälfte. Aber auch Eiweißstoffe, z. B. 1 Teil Gelatine in 1000 Teilen Wasser, setzen die O_2 -Bildung auf etwa die Hälfte herab.

Phenol wirkt in geringer Konzentration bei Platin-Katalysatoren nicht als Verzögerer, es wurde daher versucht, Katalase zu verwenden. Liegt dies Enzym in natürlichem Komplex mit empfindlichen Eiweißstoffen vor, wie es z. B. bei wässrigen Extracten aus Kartoffelschale der Fall ist, dann wirken geringe Mengen Phenol stark verzögernd auf die durch das Enzym aktivierte H_2O_2 -Zersetzung. So setzt 1 Mol Phenol in 2000 l Flüssigkeit die Gas-Entwicklung auf die Hälfte herab, wenn der rohe, keinen Reinigungsprozessen unterworfen Ferment-Extrakt verwendet wird. (10 g zerkleinerte Kartoffelschalen wurden mit 10 cm³ Wasser gut verrührt, durch ein Tuch abgepreßt und die Stärke neben größeren Bestandteilen herauszentrifugiert. 5 cm³ der Lösung wurden mit 15 cm³ Untersuchungswasser oder reinem Vergleichswasser vermengt. Mit 0,1 cm³ Perhydrol stellte sich nach 2–3 min eine Gas-

¹⁰⁾ M. Szwarc, J. Polymer Sci. 13, 317 [1954].

¹¹⁾ G. Bredig: Anorgan. Fermente, Leipzig 1906, S. 30.

¹²⁾ C. F. Schoenbein, J. prakt. Chem. 29, 340 [1863].

¹³⁾ R. Köppen, Kolloid-Z. 139, 172 [1954].

¹⁴⁾ R. Köppen, Z. Elektrochemie 38, 938 [1932].

¹⁵⁾ E. Manegold u. F. Peters, Kolloid-Z. 85, 310 [1938].

¹⁶⁾ J. D'Ans u. J. Mattner, diese Ztschr. 64, 448 [1952].