

in 15stündiger Reaktion bei 35000 at und 750 °C eine neue kristalline SiO₂-Modifikation hoher Dichte her, die nach dem Autor als „Coesit“ bezeichnet wurde. Eigenschaften: glimmerartiger Wachstumshabitus, Symmetrie vermutlich triklin; optisch-positiv, zweiachsig; $n_\alpha = 1,599$, $n_\gamma = 1,604$; $d = 3,01$ (d — Quarz = 2,65).

γ) Mit dem Coes-Norton-Autoklaven gelangen weiterhin die folgenden, insbes. petrologisch und chemisch wichtigen Hochdrucksynthesen (²⁵, S. 146): Jadeit NaAlSi₃O₆ (20000 at/900 °C), Pyrop- und Almandin-Granat (Mg, Fe)₃Al₂Si₃O₁₂ (30000 at/900 °C, Cyanit Al₂SiO₅ (20 bis 40000 at/600–900 °C), ferner Sillimanit, Andalusit, weitere Glieder der Granatgruppe, Topas, Epidot-Zoisit u. a. Für die Diamantbildung sind die ersteren drei Syntheseprodukte sowie Wentorfs (Gen. Electric) Synthese des Pyrops bei 25000 at und 1200 °C²⁶), von besonderem Interesse, da sie

mit Diamant in enger natürlicher Paragenese auftreten (vgl. ¹) S. 530). Ihre Zustandsbedingungen zeigen damit, daß der Naturdiamant offensichtlich bei diesen relativ niedrigen Temperaturen und den zugehörigen ebenfalls mäßigen Drucken entstanden sein könnte.

δ) Schließlich sei noch auf die wichtigeren Arbeiten über die Sinterung von SiC, Al₂O₃ u. a. bei hohen Drucken hingewiesen²⁷), die zur Herstellung von Sintermaterialien hoher Dichte und weit höherer Verschleißfestigkeit, Warmfestigkeit usw. (z. B. für den Autoklavenbau) führen, als bisher möglich war.

Eingegangen am 10. Mai 1957

[A 826]

²⁶) R. H. Wentorf, Nachr. Chemie Technik, 3, 111 [1955].

²⁷) R. A. Alliegro, L. B. Coffin u. J. R. Zinklepaugh, J. Amer. ceram. Soc. 39, 386 [1956], sowie Patent der Norton Comp. D 14520/40b (E. C. Löwe). (Für diese Hinweise bin ich Herrn Kollegen E. Kuss sehr zu Dank verpflichtet).

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur IR-Analyse eines Mischpolymerisates

Von Prof. Dr. K. UEBERREITER und Dr. W. KRULL

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Es wird eine quantitative IR-Analyse von Mischpolymerisaten aus Styrol und Acenaphthylen unter Verwendung der charakteristischen Absorptionsbanden $\lambda_S = 6,87 \mu$ und $\lambda_A = 12,22 \mu$ beschrieben. Die Styrol-Bande λ_S ist von der gegenseitigen Anordnung der Glieder in der Kette unabhängig, die Acenaphthylen-Bande λ_A dagegen nicht. Die Intensitätsabnahme und die gleichzeitig auftretende Bandenverschiebung der Acenaphthylen-Bande ist vom Styrol-Gehalt des Mischpolymeren abhängig. Die Ergebnisse gestatten Schlüsse über den Aufbau der Kette.

I. Einleitung

Zum Studium der Kinetik der Mischpolymerisation ist eine Kenntnis der analytischen Zusammensetzung der Polymeren erforderlich. Da die üblichen analytischen Methoden meist sehr zeitraubend sind, empfiehlt sich die IR-Spektroskopie. Es wird die IR-Analyse von Styrol-Acenaphthylen-Mischpolymeren beschrieben, über deren Herstellung und Polymerisationskinetik an anderer Stelle¹⁾ berichtet wird.

Gemessen wurde mit dem halbautomatischen IR-Spektrographen der Firma Leitz. Zur quantitativen Analyse erwies sich eine Spreizung der Wellenlängenskala als zweckmäßig (1 μ entspricht 10 cm auf dem Registrierpapier).

II. Methode

1. Allgemeines

Eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Mischpolymerisaten ist leicht möglich, wenn sich die Schwingungen der beiden Komponenten im Polymeren nicht gegenseitig beeinflussen. Die Analysenbanden des Mischpolymerisates müßten dann denen eines Gemisches der beiden Reinpolymeren gleichen (vgl. a. Brügel²⁾).

Das IR-Spektrum des reinen Polystyrols zeigt Bild 1A, das des Polyacenaphthylens Bild 1B. Zur Analyse sucht man Banden heraus, welche jeweils nur bei einer Substanz auftreten. Dafür empfehlen sich beim Polystyrol $\lambda_S = 6,87 \mu$, beim Polyacenaphthylen $\lambda_A = 12,22 \mu$. Die Intensitätsänderung dieser Banden in einem Mischpolymerisat gibt vergleichsweise Bild 1C wieder, welches das Spektrum eines Mischpolymerisates mit 47,5 Mol% Styrol zeigt.

¹⁾ K. Ueberreiter u. W. Krull, Z. physik. Chem., im Druck; W. Krull, Dissertation, F. U. Berlin 1957.

²⁾ W. Brügel, Kunststoffe 46, 47 [1956].

Für die Präparierung der Proben zur Aufnahme des IR-Spektrums gibt es mehrere Möglichkeiten:

a) Man untersucht eine Lösung der Stoffe. Für quantitative Untersuchungen, speziell im vorliegenden Fall, ist diese Methode unbrauchbar, da einerseits die Schichtdicke nicht genau reproduzierbar ist und andererseits die Lösungsmittelbanden unerwünscht sind.

b) Der Stoff wird mit KBr zu Tabletten gepreßt; diese Methode wurde angewandt, sie wird deshalb noch ausführlicher besprochen.

c) Man stellt dünne Filme aus den Polymerisaten her, da solche zur IR-Spektroskopie besonders gut geeignet sind.

2. Filmmethode

Die Filme wurden durch Aufgießen einer benzolischen Lösung des Polymeren auf eine Quecksilber-Oberfläche hergestellt. Man kann Filme von 0,02 bis 0,05 mm Dicke herstellen, ist der Acenaphthylen-Gehalt jedoch sehr groß, so werden die Filme spröde; aus reinem Polyacenaphthylen lassen sich keine haltbaren Filme mehr herstellen. Ein weiterer Nachteil der Methode ist die ungleichmäßige Schichtdicke, denn eine Schwankung von nur 0,01 mm kann das Ergebnis bereits um 50% verfälschen.

Die Konzentration wird aus der Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet, dessen Gültigkeit für den vorliegenden Fall jedoch erst bewiesen werden muß. Geeicht wurde mit Polystyrol und Polymerengemischen. Polymerengemische können nur bis zu 50% Polyacenaphthylen hergestellt werden, da bei höheren Konzentrationen Entmischung eintritt und die Folien trübe werden.

Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten unter Benutzung verschiedener Folien ergibt bei Polystyrol ($\lambda_S = 6,87 \mu$) ziemlich gut übereinstimmende Werte; wird dagegen mit Polymerengemischen geeicht, so weisen die

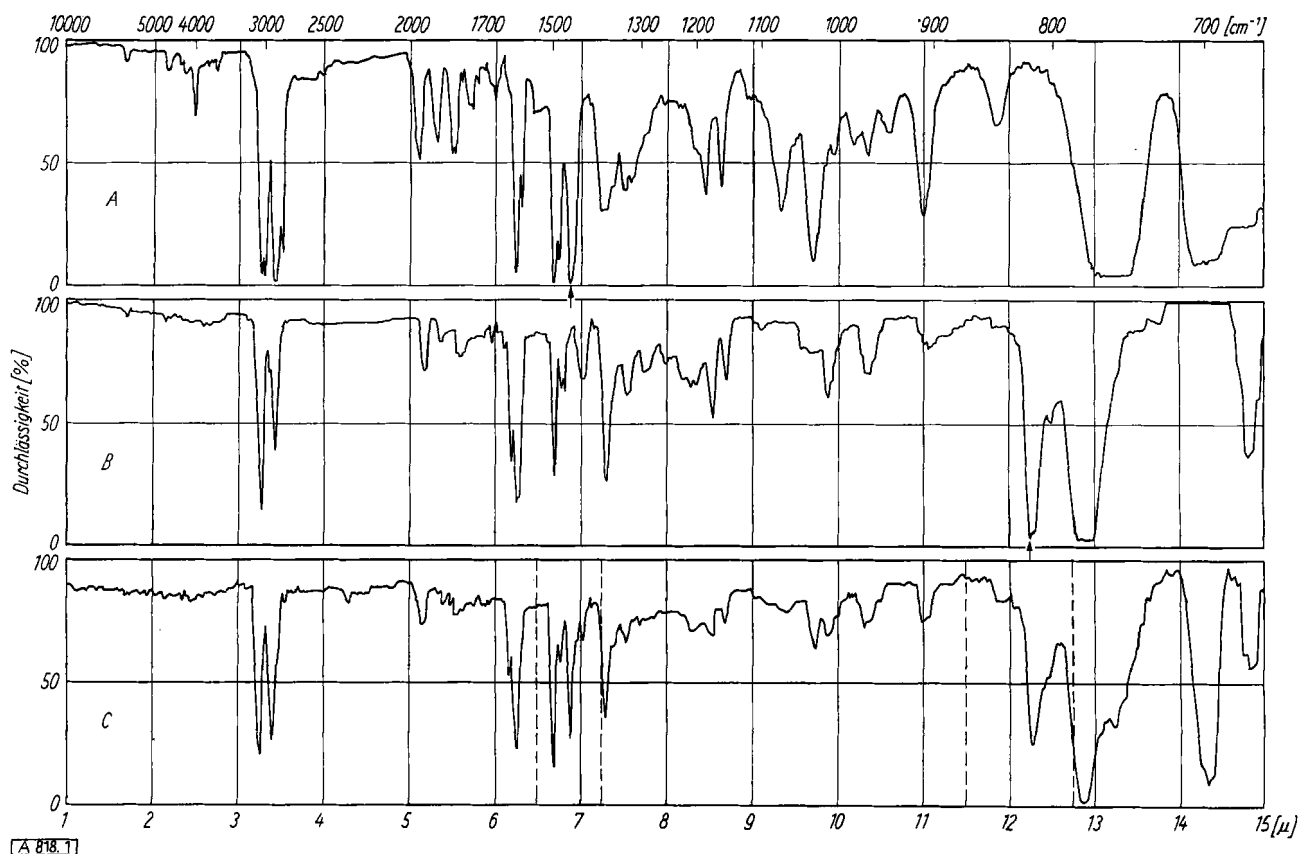


Bild 1. IR-Spektren von A Polystyrol; Schichtdicke 0,075 mm; B Polyacenaphthylen; Schichtdicke 0,03 mm; C einem Mischpolymeren mit 47,5 Mol % Styrol; Schichtdicke 0,021 mm

Messungen zum Teil sehr erhebliche Differenzen auf (bis zu 20%), was sowohl auf Entmischung als auch auf ungenaue Dickenmessung zurückgeführt werden muß. Die Messung der Schichtdicke kann nun umgangen werden, wenn man nur das Verhältnis der Extinktionen (von Polystyrol zu Polyacenaphthylen) beider Analysenbanden verwendet. Nach Lambert-Beer gilt für die Extinktion E:

$$E = -\log D = \epsilon c d$$

ϵ = Extinktionskoeffizient
 c = Konzentration
 d = Schichtdicke
 D = Durchlässigkeit

Beeinflussen sich die beiden Komponenten nicht, so ist E_S/E_A der Zusammensetzung des Mischpolymerisates proportional:

$$c_S/c_A = (\epsilon_A/\epsilon_S) (E_S/E_A) = k (E_S/E_A)$$

Das Konzentrationsverhältnis der beiden verschiedenen Kettenglieder im Mischpolymeren c_S/c_A kann bei Kenntnis der durch eine Eichung zu bestimmenden Konstanten k aus dem Extinktionsverhältnis der zur Analyse herangezogenen Banden E_S/E_A berechnet werden. Die Eichung gab für $k = \epsilon_A/\epsilon_S$ den Wert $0,88 \pm 0,05$.

Kontrolliert man eine solche Analyse mit Hilfe von Mischpolymerisaten bekannter Zusammensetzung, so stellt man fest, daß das Verhältnis der Extinktionen nicht bei allen Copolymeren proportional dem Konzentrationsverhältnis ist.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß sich das Spektrum des Mischpolymerisates nicht additiv aus denen der Reinpolymeren zusammensetzt. Das ist zwar ein Beweis dafür, daß tatsächlich ein echtes Mischpolymerisat vorliegt und nicht ein Gemisch aus beiden Polymeren, aber eine quantitative Analyse ist nur noch möglich, wenn die gegenseitige Beeinflussung genau bekannt ist.

3. Die KBr-Methode

Ausführliche Versuche, die KBr-Methode³⁾ auch für die quantitative Analyse zugänglich zu machen, werden von Kirkland⁴⁾ beschrieben. Hierbei handelt es sich um die Analyse kristalliner Substanzen, und die angegebene Methodik ist auf den Perkin-Elmer-Spektrographen zugeschnitten.

Diese Technik wurde für den Leitz-Apparat übernommen. Um scharfe und reproduzierbare Spektren zu erhalten, ist homogene Verteilung der Analysesubstanz im KBr erforderlich. Da es sich im vorliegenden Fall um einen amorphen und elastischen Stoff handelt, ist die Zerkleinerung mechanisch nicht möglich; man kann jedoch durch möglichst feinflockige Ausfällung eine hinreichend kleine Korngröße erzielen. Diese staubfeine, gut getrocknete Probe wird mit der entsprechenden Menge KBr (Merek, spe-

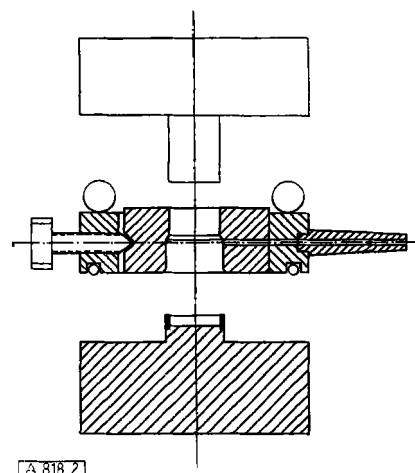


Bild 2. Vakuum-Preßform

³⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].
⁴⁾ J. J. Kirkland, Analytic. Chem. 27, 1537 [1955].

ziell für IR-Analysen) in eine Schüttelhülse eingewogen und ca. 10 min geschüttelt. Der Tablettendurchmesser beträgt 2 cm.

Als Preßform wurde der von Schiedt⁵⁾ entwickelte Typ verwendet. Zur Erhöhung der Stabilität der Tabletten wurden diese in einem Messingring gepreßt, so daß die Tablette auch beim Herausnehmen aus der Presse nicht zerbrechen kann. Die Preßform zeigt Bild 2. Eine Preßform mit Messingring wurde bereits von Franck⁶⁾ angegeben, jedoch ist unsere Form einfacher herzustellen und zu handhaben. Die Tabletten bleiben 10 min unter 22 t cm⁻² Druck und sind dann klar bis durchscheinend trübe, je nach Konzentration und Analysesubstanz.

Kontrollmessungen mit reinem KBr zeigen eine gleichförmige Grundabsorption im interessierenden Bereich. Es wurde daher auf eine Vergleichstablette verzichtet und die Grundabsorption durch eine gleichmäßige Schwächung des Vergleichsstrahls mit einem Drahtnetz passender Maschenweite kompensiert.

Die Eichung für Polystyrol ($\lambda_S = 6,87 \mu$) wurde bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken vorgenommen. Es ergab sich aus zehn Messungen:

$$\epsilon_S = 1,315 \pm 0,045 \text{ kg g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Der maximale Fehler beträgt $\pm 3,4\%$, und der mittlere Fehler des Mittels $\pm 2,4\%$. Gemessen wurden Konzentrationen zwischen 2,11 und 6,09 g/kg KBr, während die Schichtdicken der Tabletten zwischen 0,715 und 1,25 mm lagen.

Die Eichung für Polyacenaphthylen ($\lambda_A = 12,22 \mu$) ergab aus sechs Messungen:

$$\epsilon_A = 1,067 \pm 0,021 \text{ kg g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

mit einem maximalen Fehler von $\pm 2,0\%$ und einem mittleren Fehler d. M. von $\pm 1,3\%$. Die Konzentrationen lagen zwischen 2,80 und 5,34 g/kg KBr und die Schichtdicken der Tabletten zwischen 0,79 und 1,18 mm.

Bei Einwaagen von ca. 5 mg Polymerem sind Fehler von $\pm 1\%$ möglich, während die KBr-Einwaage praktisch fehlerfrei ist. Der günstigste Meßbereich liegt zwischen 25 und 75% Absorption, aber auch in diesem Bereich liegt der absolute Fehler noch bei $\pm 1\%$, verursacht durch Inkonzanz des verstärkten Thermostromes und Ablesefehler, die Dicke des Schreibstiftes entspricht ca. 0,3% Absorption. Die Schichtdicken sind fehlerhaft um $\pm 0,01$ mm, bedingt durch ungleichmäßige Schichtdicke der Tablette. Im Rahmen dieser Fehlerquellen erscheint die erzielte Meßgenauigkeit von 2–3% befriedigend.

III. Meßergebnisse

Die Ergebnisse einer typischen Versuchsreihe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Spalte 1 bringt die Zusammensetzung des Monomergemisches, durch den Molenbruch des monomeren Styrols ausgedrückt. Spalte 2 enthält die Ausgangskonzentration in g/kg des jeweils in KBr eingepreßten, zu analysierenden Polymeren. Die Spalten 3 und 4 bringen die Gewichtskonzentrationen der mit Hilfe der in Klammern angegebenen Analysenbande bestimmten Kettenglieder des Mischpolymeren. Die Summe dieser unabhängig voneinander bestimmten Einzelkonzentrationen ist in Spalte 5 angegeben. Der Wert dieser Summe sollte der Ausgangskonzentration völlig gleichen. Während das bei einem geringeren Styrol-Gehalt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode erfüllt ist, beginnen bei höherem Styrol-Gehalt systematische Abweichungen. Diese für die Beurteilung der IR-Analyse äußerst wichtige Kontrolle ergibt also, daß sich entweder die Stärke einer der beiden Analysenbanden oder sogar beider mit der Zusammensetzung des Mischpolymerisates ändert. Ist das letztere der Fall, dann sind beide Analysenbanden zur geplanten Un-

x_S	c_0	$c_S(\lambda_S)$	$c_A(\lambda_A)$	$\Sigma c_S + c_A$	$c_A(\lambda_S)$	$\Delta c_A \%$
0,175	4,87	n.b.	4,72			
0,234	4,18	0,31	3,84	4,15	3,87	0,8
0,286	3,66	0,26	3,49	3,75	3,40	-2,6
0,389	5,16	0,65	4,66	5,31	4,51	-3,3
0,469	5,60	0,73	4,63	5,36	4,87	4,9
0,634	4,33	1,06	2,87	3,93	3,27	12,2
0,692	4,85	1,53	2,67	4,20	3,32	19,6
0,764	4,20	1,74	1,72	3,46	2,46	30,1
0,823	4,95	2,46	1,35	3,81	2,49	45,8
0,858	5,27	3,10	1,37	4,47	2,17	37,0
0,928	5,31	3,83	0,69	4,52	1,48	53,5
0,975	6,77	5,85	0,41	6,26	0,92	55,4

Tabelle 1

x_S	= Molenbruch Styrol im Monomergemisch
c_0	= Einwaage
$c_S(\lambda_S)$	= Styrol-Konzentration (bestimmt mit λ_S)
$c_A(\lambda_A)$	= Acenaphthylen-Konzentration (bestimmt mit λ_A)
$\Sigma c_S + c_A$	= Summe der Einzelbestimmungen von Styrol und Acenaphthylen
$c_A(\lambda_S)$	= Acenaphthylen-Konzentration, bestimmt durch Differenzbildung aus Einwaage und Styrol-Anteil = $E - c_S$
Δc_A	= prozentualer Fehler der Acenaphthylen-Konzentration bei Benutzung von λ_A .

tersuchung unbrauchbar. Im ersteren Fall hingegen gilt es, diejenige Analysenbande herauszufinden, welche innerhalb einer durch die Analyse geforderten Genauigkeitsgrenze von der Zusammensetzung des Polymeren unabhängig ist, d. h. diese „Partialbande“ muß der jeweiligen Konzentration seines Kettengliedes im Polymeren proportional sein. Bei einer Abweichung der Kontrollsumme $c_A + c_S$ von der Ausgangskonzentration c_0 muß also zur Eichung des Verfahrens eine andere analytische Methode herangezogen werden. Da monomeres Acenaphthylen gelb ist, Styrol hingegen farblos, empfahl sich die kolorimetrische Analyse. Es zeigte sich nun, daß die kolorimetrisch bestimmten Styrol-Konzentrationen im Polymeren mit den IR-spektroskopisch gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, während die Acenaphthylen-Konzentrationen bei höherem Styrol-Gehalt im Polymeren zu niedrig gefunden werden. Die Analysenbande λ_S des Styrols arbeitet also bei allen Zusammensetzungen des Polymeren IR-analytisch zuverlässig, während λ_A bei höherem Styrol-Gehalt nicht mehr benutzt werden kann. In Spalte 6 der Tabelle 1 sind die mit der Bande λ_S bestimmten Acenaphthylen-Konzentrationen im Polymeren aufgetragen. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist die prozentuale Abweichung der aus der Styrol-Bande bestimmten Acenaphthylen-Konzentration von der aus der eigenen Bande bestimmten aufgezeichnet. Während bei geringem Styrol-Gehalt Δc_A um die Fehlergrenze schwankt, werden die Abweichungen bei höheren Styrol-Gehalten beträchtlich. Die der Konzentrationsabnahme proportionale Intensitätsabnahme ΔI der Acenaphthylen-Analysenbande λ_A ist in Tabelle 2 und in

Monomergemisch x_S	Zusammensetzung des Polymeren			$\Delta I \%$	$\Delta \lambda_A [\mu]$
	$y_S(\lambda_S)$	$y_S(\lambda_S, \lambda_A)$	$y_S(\lambda_A)$		
0,175			0,044		0,00
0,234		0,107			0,00
0,286		0,083			0,00
0,389		0,169			0,00
0,469		0,187			0,00
0,634	0,321			12,2	+0,01
0,692	0,403			19,6	+0,01
0,764	0,508			30,1	+0,02
0,823	0,591			45,8	+0,03
0,858	0,676			37,4	+0,03
0,928	0,791			54,0	+0,07
0,975	0,903			55,0	+0,09

Tabelle 2. Endergebnis

⁵⁾ U. Schiedt, Z. Naturforsch., 8b, 66 [1953].
⁶⁾ B. Franck, ebenda 9b, 276 [1954].

Bild 4 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischpolymeren dargestellt.

Die endgültigen Ergebnisse derselben Versuchsreihe sind noch einmal in Tabelle 2 zusammengestellt. Spalte 1 enthält wieder die Zusammensetzung des Monomerenmischs, Spalte 2 zeigt den Anteil der Styrol-Kettenglieder im Mischpolymeren, ausgedrückt in Molenbrüchen y_S , wobei in Klammern die zur Analyse benutzte Bande angegeben ist. Die Zusammensetzung des Mischpolymerisates in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Monomerenmischs bei bestimmten Polymerisationsbedingungen¹⁾ ist in Bild 3 dargestellt. Die Übereinstimmung der kolorimetrischen

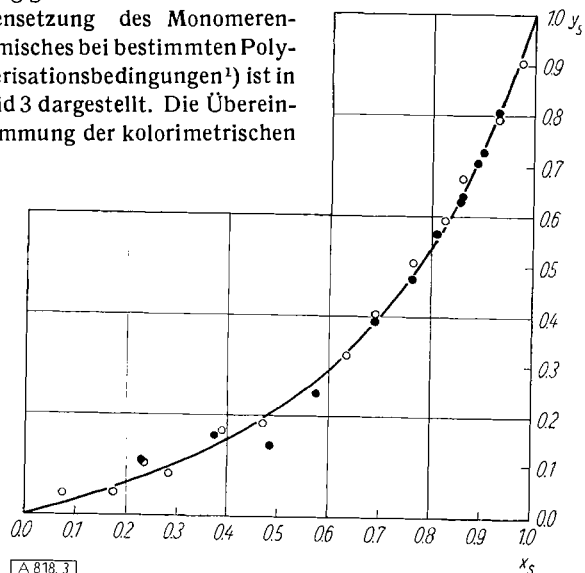


Bild 3

Die Zusammensetzung der Mischpolymerisate in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Monomerenmischs. x_S = Molenbruch des Styrols im Monomerenmisch; y_S = Molenbruch der Styrol-Einheiten im Mischpolymerisat; • kolorimetrisch und ○ IR-spektrographisch bestimmt

Analysenwerte mit den IR-spektrographisch bestimmten ist sehr befriedigend. Die vorletzte Spalte der Tabelle 2 gibt die Intensitätsabnahme ΔI von λ_A wieder und die letzte zeigt ihre Verschiebung zu kleineren Frequenzen, die außerdem eintritt. Beide Einflüsse sind eine Funktion der Zusammensetzung des Mischpolymeren und sind in Bild 4 zu sehen.

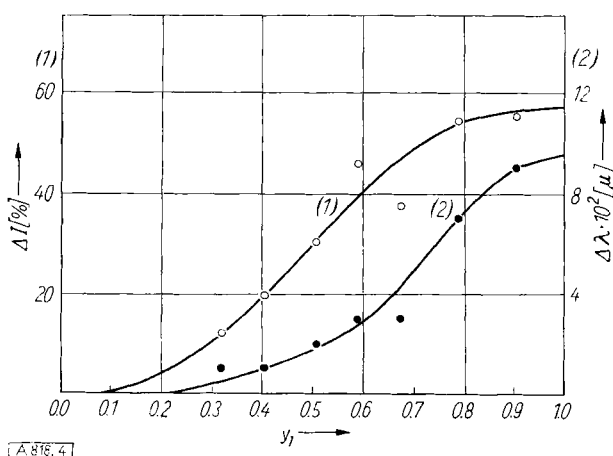


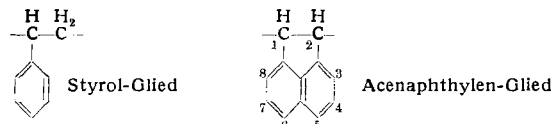
Bild 4

Intensitätsabnahme und Bandenverschiebung der Acenaphthylen-Analysenbande ($\lambda_A = 12,22 \mu$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischpolymerisates

IV. Ergebnisse

Zur quantitativen Bestimmung der Styrol-Einheiten im Mischpolymeren wurde die Absorptionsbande $\lambda_S = 6,87 \mu$ benutzt. Die Absorption an dieser Stelle des IR-Spektrums

wird erfahrungsgemäß (vgl. Bellamy⁷⁾) durch Deformationsschwingungen der H-Atome in der $-\text{CH}_2-$ -Gruppe hervorgerufen. Das untersuchte Mischpolymere enthält nur Acenaphthylen- und Styrol-Einheiten, von denen lediglich die letzteren die $-\text{CH}_2-$ -Gruppe enthalten, wie das Formelbild beider Kettenglieder zeigt:

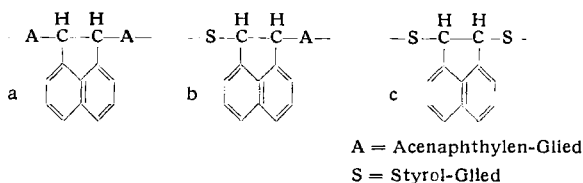


Die Intensität der λ_S -Bande kann daher zur Bestimmung der Styrol-Einheiten im Mischpolymeren herangezogen werden. Da die untersuchten Kettenlängen sehr groß sind und es an sich bekannt ist, daß die Deformationsschwingungen der H-Atome in der $-\text{CH}_2-$ -Gruppe kaum von den Nachbargruppen beeinflusst werden, war vor auszusehen, daß der Extinktionskoeffizient dieser Bande von der Zusammensetzung des Mischpolymerisates unabhängig sein würde. Diese Vermutung hat sich, wie bereits besprochen, bestätigt.

Die Absorptionsbande $\lambda_A = 12,22 \mu$, die zur Bestimmung des Acenaphthylen-Anteiles herangezogen wurde, liegt im Bereich der Wagging-Schwingungen der Wasserstoff-Atome an aromatischen Ringen. Das sind Schwingungen, bei denen das H-Atom der CH-Gruppe senkrecht zur Ebene der Molekel (Ring) schwingt. Die genaue Lage der Bande wird durch die Zahl der benachbarten freien Ring-Wasserstoffatome bestimmt. Nach Bellamy⁷⁾ liegen die CH-Wagging-Schwingungen zwischen 12,35 und 13,33 μ , wenn drei benachbarte freie H-Atome vorhanden sind, während für zwei benachbarte H-Atome der Bereich von 11,60 bis 12,50 μ angegeben wird. Das Spektrum des Polyacenaphthylens (Bild 1b) zeigt zwei starke Banden bei 12,22 und 12,9 μ ; die 12,9 μ -Bande kann man deshalb den drei benachbarten H-Atomen in 3,4,5- und 6,7,8-Stellung zuordnen, während die 12,22 μ -Bande durch die Schwingungen der beiden H-Atome in 1,2-Stellung verursacht wird. Die stärkere Bande von 12,9 μ kann für die Analyse nicht verwendet werden, da sie sich mit der unmittelbar benachbarten Absorptionsbande des Polystyrols überschneidet. Es wurde daher bei 12,22 μ gemessen, wo Polystyrol nicht absorbiert.

Auffallend ist nun die Abnahme des Extinktionskoeffizienten dieser Bande mit zunehmendem Styrol-Gehalt und ihre Verschiebung zu längeren Wellen. Aus Bild 4 ist ersichtlich, daß beide Einflüsse annähernd gleichzeitig auftreten. Man kann daraus schließen, daß Intensitätsabnahme und Bandenverschiebung die gleiche Ursache haben: Die Wasserstoff-Atome 1 und 2, deren Schwingungen zur Analyse herangezogen werden, befinden sich an denjenigen C-Atomen des 5-Ringes, die zur Kette der Makromolekel gehören. Die Wagging-Schwingungen von H-Atomen an aromatischen Ringen sind aber von den Substituenten an den benachbarten C-Atomen im Ring abhängig.

Im Mischpolymerisat sind drei Gruppierungen a, b und c möglich:



⁷⁾ L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Dr. D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

Im Prinzip können alle drei Anordnungen vorkommen. Die im Experiment gefundene Abnahme der Intensität und Frequenzverschiebung der „Partialbande“ λ_A im Mischpolymeren beweist, daß die Schwingungen der H-Atome im 5-Ring bei Ersatz der Nachbarglieder aus Acenaphthylen-Einheiten durch fremde Styrol-Glieder geändert werden. Die Änderung der Partialbande des einen Kettengliedes ermöglicht eine Aussage über die Anordnung der Kettenglieder im Mischpolymeren. Tritt nämlich eine Änderung der Partialbande relativ zum reinen Polymeren auf, dann müssen die Konfigurationen b und c vorhanden sein. In diesem Fall wären also die verschiedenen Kettenglieder in der Kette statistisch verteilt. Bei sehr langen Sequenzen von Gliedern der gleichen Art wären hingegen die Konfigurationen b und c in der Kette sehr selten.

Studiert man daraufhin den Kurvenverlauf in Bild 4, so lassen sich für die in diesem Falle genannten Polymerisationsbedingungen¹⁾ folgende Schlüsse für die Struktur der Mischpolymerisate ziehen: Nur wenn sehr wenig Acenaphthylen in das Mischpolymere eingebaut wurde, liegen die Acenaphthylen-Einheiten in der Kette einzeln vor, den Konfigurationen b und c entsprechend. Wenn das Mischpolymerisat aber ungefähr aus der gleichen Anzahl von Bausteinen beider Komponenten besteht, liegen stets län-

gere Sequenzen der Einzelkomponenten vor, wie sie Formel a oder eine analoge aus Styrol-Einheiten andeutet. Diese Ergebnisse wurden auch durch die kinetischen Messungen bestätigt.

V. Schlußfolgerung für die IR-Analyse von Mischpolymerisaten

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß man zur IR-Analyse von Mischpolymeren aus n Komponenten am zweckmäßigsten auch n charakteristische Banden heranziehen muß. Ist die Summe der spektroskopisch bestimmten Einzelkonzentrationen nicht gleich der Ausgangskonzentration, dann tritt eine durch die Konfiguration der Glieder in der Kette bedingte Änderung einer oder mehrerer der „Partialbanden“ ein. Da diese sowohl auf einer Verminderung als auch Verstärkung beruhen kann, ist in diesem Falle eine Kontrolle mit einer anderen analytischen Methode nötig. Ein solcher an sich ungünstiger Befund hat aber wiederum den Vorteil, daß nun Aussagen über die gegenseitige Anordnung der Kettenglieder möglich werden. Bei dieser Fragestellung empfiehlt es sich geradezu, nach solchen Analysenbanden zu suchen.

Eingegangen am 1. April 1957

[A 818]

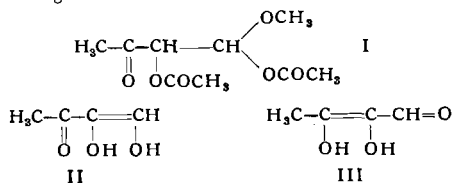
Zuschriften

Kristallisiertes Methylreduktion

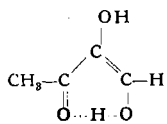
Von Dipl.-Chem. ROLF MÜLLER
und Doz. Dr. H. PLIENINGER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Hydrolyse des α -Acetoxy- β -ketobutyraldehyd-semiacetals I mit Toluolsulfosäure bei 40 °C entstand eine Lösung, die mit Bleiacetat einen starken Niederschlag gab. Nach dem Zergehen der Fällung mit Schwefelwasserstoff in Aceton wurde eine kristallisierte Verbindung der Formel $C_4H_6O_3$ (Fp 76 °C) gewonnen, die alle Reduktioneigenschaften zeigte (Reduktion saurer Silbernitrat-Lösung in 5 sec. und saurer Cu^{2+} -Lösung bei 40 °C in 1 min, sofortige Entfärbung von *Tillmanns*-Reagens und Jod-Lösung). Die Verbindung ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Von den Formeln II und III kann Formel III durch das IR-Spektrum ausgeschlossen werden.



Es fehlt die C-H-Valenzschwingung der Aldehyd-Gruppe. Die Hydroxyl-Bande ist stark verbreitert und liegt bei 3390 cm^{-1} , die Carbonyl-Funktion bei 1730 cm^{-1} , die C-C-Doppelbindung bei 1640 cm^{-1} . Danach dürfte diesem Methylreduktion Formel IV zukommen.

CC(C)=C(O)C

Mit Anilin wird ein Mono-anil erhalten.

Eingegangen am 15. Juli 1957 [Z 493]

Vereinfachte Bestimmung ¹⁴C-haltiger Verbindungen*)

Von Priv.-Doz. Dr. H. GÖTTE, Dr. R. KRETZ**) und HILDEGARD BADDENHAUSEN
Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Alle Bestimmungsmethoden des ^{14}C in organischen Substanzen^{1,2)} sind mit beträchtlichem Aufwand verbunden. Daher wurde das von *O. Mikl, J. Pech und W. Schöninger*³⁾ ausgearbeitete Verfahren zur einfachen Bestimmung von Halogenen und Schwefel auf ^{14}C -markierte Substanzen übertragen. Versuchsbedingungen: Der Schlichtofen eines 500 cm³ Erlenmeyerkolbens ist mit einem

Platindraht verschmolzen, der unten ein Platinnetz zur Aufnahme des Analysenmaterials trägt. Die genau abgewogene Substanz (0,1–100 mg) wird in ein aschefreies Filter verpackt oder, wenn sie in Lösung vorliegt, aufgetropft und getrocknet. Man kann die Lösung auch mittels einer Pipette in ein Wattekügelchen injizieren. Zusammen mit einem schmalen Streifen Filterpapier, der zur Zündung dient, wird das Papier oder die Watte in dem Platinnetz befestigt. Der Kolben wird mit 50 cm³ 1N NaOH beschickt

a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	BaCO ₃ in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
33,70	482,4	6745	0,966 · 10 ⁵
20,06	429,5	4962	1,06 · 10 ⁵
9,36	367,4	2670	1,048 · 10 ⁵

b) Lösung (Wasser-Alkohol) in Wattekugel injiziert

mm ³	mg	BaCO ₃ in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
20	2,07	314,7	653	0,993 · 10 ⁵
20	2,07	390,5	551	1,04 · 10 ⁵
100	10,35	854,8	1223	1,01 · 10 ⁵

Tabelle 1. ^{14}C -Oxalsäure

a) feste Substanz in Filterpapier

E in mg	BaCO ₃ in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
32,38	630,3	53882	1,05 · 10 ⁶
21,44	543,7	41037	1,04 · 10 ⁶

b) wässrige Lösung auf Papier getropft

mm ³	mg	BaCO ₃ in mg	Imp/ min	spezifische Aktivität
17	0,084	442,4	193	1,02·10 ⁶
22,8	0,112	410,8	269	0,98·10 ⁶
31	0,153	459,5	330	0,99·10 ⁶

Tabelle 2. ^{14}C -Periston (Polyvinylpyrrolidon)

E in mg	BaCO ₃ in mg	lmp/ min	spezifische Aktivität
1,150	816,7	115	8,17·10 ⁴
1,353	749,3	147	8,14·10 ⁴
1,691	681,2	204	8,22·10 ⁴
2,030	713,8	238	8,37·10 ⁴

Tabelle 3

¹⁴C-Anilinhydrochlorid papierchromatographisch isoliert