

analytische Forschung, ihre Trenn- und Bestimmungsmethoden immer weiter zu verbessern und zu erweitern. Neben den klassischen chemischen Methoden gewinnen die physikalisch-analytischen Methoden stetig an Bedeutung. Der Austausch gewonnener Spezialerfahrungen ist eine dringende Notwendigkeit geworden, um aus den Einzelmethoden chemischer und physikalischer Art eine moderne Analytik zu entwickeln.

G. BERGMANN und F. ZÖHRER, Dortmund-Aplerbeck: *Selbständige Verteilungschromatographisch - spektralphotometrische Analyse von Phenol-Gemischen und anderen Mehrkomponentensystemen.*

Die spektralphotometrische Bestimmung technischer Vielkomponentengemische ist bei der Analyse von Homologen und Isomeren nur innerhalb recht weiter Genauigkeitsgrenzen möglich. Die Beurteilung der Absorptionsspektren solcher Proben läßt für einfachere Fälle die quantitative Abschätzung des Fehlers der Analyse als Vielfaches des experimentellen Fehlers der Einzelanalyse in Abhängigkeit von den Meßpunkten zu. Eine erhebliche Verbesserung wird durch die Kombination der spektralphotometrischen Analyse mit chromatographischer Vortrennung erreicht. Hierzu wird ein kontinuierliches Meßverfahren für die Registrierung der UV-Extinktion des Eluats einer Verteilungssäule bei vorgegebener Wellenlänge angewendet, das – auch bei Routineanalysen – erst die volle Trennschärfe des Verteilungsverfahrens auszunutzen gestattet. Im Falle der Analyse technischer Phenol-Homologen führt die Verteilung im System Wasser-Cyclohexan (an Siliakagel) zur Auf trennung in drei Xylenol-, zwei Kresol- und eine Phenol-Fraktion, deren Gehalt – im Falle einzelner Komponenten – unmittelbar aus deren „Extinktionsfläche“ im Diagramm ermittelt wird, im Falle nicht trennbarer Kombinationen (z. B. p-/m-Kresol) nach dem Verfahren der Zwei- oder Dreikomponentenanalyse an Fraktionen bestimmt wird, die selbsttätig – von der Extinktion gesteuert – gesammelt werden. Nach ähnlichem Verfahren wird der Gehalt mancher Polymerisate an Monomeren (Styrol, Cumaron, Inden) bis herab zu 10 µg absorptionschromatographisch bestimmt.

E. BANKMANN und H. SPECKER, Dortmund: *Untersuchungen zur Extraktion von Eisen mit sehr hohen Verteilungskoeffizienten.*

Bei der Extraktion von Eisen(III)-Ionen aus wäßrigen halogenwasserstoff-sauren Lösungen mit organischen Lösungsmitteln ergeben sich im Vergleich zum bekannten Äther-Verfahren (Diäthyläther bzw. Diisopropyläther) bei Ketonen und Estern erheblich höhere Verteilungskoeffizienten ($K \approx 10^4$). Bei einer besonderen Gruppe von Estern, den Phosphorsäure-trialkylestern ($(RO)_3PO$) ($R = n\text{-Butyl, } n\text{-Amyl}$) können durch eine Verteilungsoperation mehr als 99,9999 % Eisen aus der wäßrigen Phase entfernt werden ($K > 10^5$). Mit wachsender Gesamteismenge steigt der Verteilungskoeffizient zunächst an, durchläuft ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab. Mit zunehmender Temperatur wird der Extraktionsgrad kleiner. Die Salzsäure der wäßrigen Ausgangslösung kann teilweise oder ganz durch deren Salze ($LiCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) ersetzt werden. Das Eisen wird in allen Fällen als Tetrachloroferrat(III)-Anion extrahiert, wie Analysen und die Absorptionsspektren der organischen Phasen nach der Extraktion bestätigen. In der Deutung aller beobachteten Erscheinungen und bei der Erklärung der Abhängigkeit der Eisenextraktion von den Parametern der Verteilungssysteme spielt die konkurrierende Reaktion um die vorhandenen „freien Wassermolekülen“ zwischen dem Tetrahalogenferrat(III) einerseits und dem Halogenwasserstoff andererseits eine entscheidende Rolle. Die Extraktion des Eisens kann im wesentlichen auf ein „Aussalzen“ zurückgeführt werden.

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 3. Oktober 1957

W. FUNKE und K. HAMANN, Stuttgart: *Untersuchungen über die Konstitution gehärteter Polyesterharze* (vorgetr. von W. Funke).

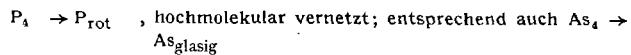
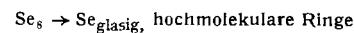
Ungesättigte Polyester können mit monomeren Vinyl-Verbindungen, besonders mit Styrol, zu unlöslichen, vernetzten Raumkälemeln mischpolymerisiert werden. Während über die schematische Formulierung solcher gehärteten Polyesterharze einigermaßen Klarheit herrscht, ist über ihre Konstitution wenig bekannt. Zur Ermittlung derselben sind Aussagen über Länge und Zahl der vernetzenden Styrol-Ketten, Gehalt an Polystyrol und Menge an nicht einpolymerisiertem, ungesättigtem Polyester und Styrol notwendig.

Es wurden Abbaumethoden ausgearbeitet, mit deren Hilfe eine definierte und vollständige Aufspaltung von gehärteten Polyesterharzen an den Ester-Bindungen möglich ist. Die Konstitution der

aus den Abbaumprodukten isolierbaren löslichen Polymeranteile kann dann mit den Methoden der Hochmolekularchemie ermittelt werden und erlaubt Rückschlüsse auf die Konstitution der gehärteten Polyesterharze. Damit wird es möglich, den Zusammenhang zwischen der Konstitution und den Herstellungsbedingungen und Eigenschaften solcher Mischpolymerisate zu untersuchen.

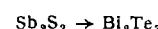
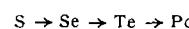
H. KREBS, Bonn: *Anorganische Hochpolymeren*⁵⁹).

Den organischen Hochpolymeren verwandt sind die gemischt organisch-anorganischen Hochpolymeren wie Silikone und Phosphorsäureester. Auch die Polymerisation und Kondensation anorganischer Verbindungen kann man so leiten, daß Produkte ähnlicher Struktur zustandekommen, z. B.:



Die Stabilität der amorphen Formen hängt abgesehen von der Resistenz gegenüber chemischen Verbindungen ab von der Stärke der Bindung zwischen den Atomen und ferner von der Leichtigkeit der Atome sich in streng geordneter Weise zu verknüpfen, d. h. ein Kristallgitter aufzubauen.

Die geringe Bindestärke und der Bindungsmechanismus mittelschwerer und schwerer Atome begünstigen ein leichtes Aufbrechen der Bindungen, so daß Ordnungsvorgänge schon bei tieferer Temperatur eintreten und kristallisierte Hochpolymeren entstehen. Je schwerer die Atome werden, umso stärker streben sie Bindewinkel von 90° an. Die Valenzelektronen eines tetraederförmig gebauten sp^3 -Hybrid erhalten mehr und mehr p-Charakter und entwickeln damit eine Tendenz, nach zwei entgegengesetzten Richtungen Bindungen einzugehen. An Beispielen läßt sich zeigen, wie die lokalisierten Bindungen der leichten Elemente übergehen in Resonanzbindungsysteme bei Verbindungen aus schweren Elementen. Die Hochpolymeren bilden schließlich Koordinationsgitter mit teilweise metallischen Eigenschaften. Beispiele sind die Reihen:



Die technisch interessantesten anorganischen Hochpolymeren werden durch Schmelzprozesse dargestellt, z. B. Metaphosphate und Silicat-Gläser. Die bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase wird eingefroren. Bei bifunktionalen Monomeren entstehen in der Schmelze hochmolekulare Ringe, wenn infolge Erschwerung der freien Drehbarkeit oder durch Wasserstoff-Brücken eine gewisse Parallelisierung der Moleküle eintritt. Die Ringbildungswahrscheinlichkeit ist gegenüber Molekülen mit Knäuelgestalt wesentlich erhöht (Beispiele: Selen, Schwefel oberhalb 160°C, Perlon und Nylon).

am 4. Oktober 1957

K. UEBERREITER, F. ASMUSSEN und J. DÄHNICK, Berlin-Dahlem: *Die Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren.*

Die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren wurde an sechs Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes und die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit an einem Standardstyrol untersucht. Die bislang geringe Zahl der Versuche gestattet nur Aussagen über den prinzipiellen Verlauf des Vorganges und seine Ursachen. Die erstrebten konstitutionellen Zusammenhänge müssen den weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Messungen geschehen durch Auflösen der Substanzen in Tablettform und Verfolgung der Konzentrationsänderung mit einem Refraktometer. Die Auflösung verläuft nach einer Induktionsperiode – der Quellzeit – linear mit der Zeit. Das ergibt eine Trennung in einen nicht stationären Anfangsteil und einen schließlich quasistationären Verlauf. Die logarithmische Auftragung der Quellzeit und Auflösungsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur ergeben Gerade und verraten damit einen aktivierten Vorgang. Zur Beschreibung eignen sich die Verhältnisse, die bei Permeationsversuchen herrschen. Die Quellzeit ist danach umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten D. Aus seiner Temperaturabhängigkeit erhält man die Diffusionsaktivierungsenergie. In der Kombination mit der Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit ergibt sich die Lösungswärme. D ist ebenso wie die den

⁵⁹) Vgl. diese Ztschr. 65, 293, 299 [1953].