

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-Homologer führt die Verteilung im System Wasser-Cyclohexan (an Silikagel) zur Auftrennung 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 $(RO)_3PO$ ($R = n$ -Butyl, n -Amyl) können durch eine Verteilungsoperation mehr als 99,9999 % Eisen aus der wäßrigen Phase entfernt werden ($K > 10^5$). Mit wachsender Gesamtemenge 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 Wassermolekeln“ 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 Raum-molekeln 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 Abbauprodukten 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 Hochpolymere*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.:

$Se_8 \rightarrow Se_{\text{glasig}}$, hochmolekulare Ringe

$P_4 \rightarrow P_{\text{rot}}$, hochmolekular vernetzt; entsprechend auch $As_4 \rightarrow As_{\text{glasig}}$

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 Hochpolymere 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 Resonanzbindungssysteme bei Verbindungen aus schweren Elementen. Die Hochpolymeren bilden schließlich Koordinationsgitter mit teilweise metallischen Eigenschaften. Beispiele sind die Reihen:

$S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$

$P_{\text{rot}} \rightarrow P_{\text{schwarz}} \rightarrow \alpha As \rightarrow \alpha As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$

$GeS \rightarrow GeTe \rightarrow PbTe$

$Sb_2S_3 \rightarrow Bi_2Te_3$

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 bifunktionellen Monomeren entstehen in der Schmelze hochmolekulare Ringe, wenn infolge Erschwerung der freien Drehbarkeit oder durch Wasserstoff-Brücken eine gewisse Parallelisierung der Molekeln eintritt. Die Ringbildungswahrscheinlichkeit ist gegenüber Molekeln 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 Tablettenform 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].

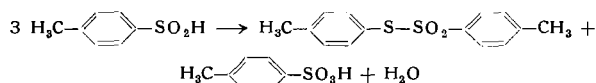
Auflösungsvorgang kontrollierende Grenzschicht molekulargewichtsabhängig. Das ergibt eine besonders gute Möglichkeit, besonders im Molekulargewichtsbereich von 10000–40000, der an sich sehr schwer zugänglich ist, eine relative Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen, wenn die funktionellen Zusammenhänge zwischen der Auflösung und dem Molekulargewicht an Hand von Eichmessungen geklärt sind. An der Glastemperatur der Polymeren zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit den gleichen Knick wie die Volumen-Temperatur-Kurven, die Übergangstemperatur stimmt mit der volumetrisch bestimmten überein.

ADOLF WAGNER, Stuttgart: *Beiträge zum Wirkungsmechanismus der Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren.*

Zur näheren Bestimmung der radikalliefernden Vorgänge bei der Polymerisationsauslösung mit Sulfinsäuren wurde ihr Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In Solventien, die keine Hydroxyl-Gruppen enthalten, wird p-Toluolsulfinsäure unter Sauerstoff verhältnismäßig schnell zur p-Toluolsulfonsäure autoxydiert.

In Alkoholen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend geringer, und es wird bei der Autoxydation eine Kettenreaktion ausgelöst, die zur Oxydation des Lösungsmittels führt. Es stellt sich ein Veresterungsgleichgewicht ein, das die effektive Sulfinsäurekonzentration erniedrigt.

Unter Stickstoff sind die alkoholischen Lösungen von p-Toluolsulfinsäure, wenn vom Veresterungsgleichgewicht abgesehen wird, stabil. Wird p-Toluolsulfinsäure dagegen in Solventien, die keine Hydroxyl-Gruppen enthalten, gelöst oder aufgeschlämmt, so disproportioniert sie



Die Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion ist nicht viel geringer als die der Autoxydation.

Bei der Polymerisationsauslösung mit p-Toluolsulfinsäure in Methacrylsäure-methylester sind wieder zwei Reaktionen zu unterscheiden. Die Polymerisation in Gegenwart von Luft, bei der die Startradikale im Verlauf der Autoxydation der Sulfinsäure gebildet werden dürften, verläuft schneller als die unter Stickstoff. Sie wird stark durch Kokatalysatoren (Cu^{II} , Cl^- , Hydrochinon usw.) beeinflusst. Bei der Kokatalyse mit Chlorid-Ionen wird Halogen in das Polymere eingebaut. Die Polymerisation unter Stickstoff dürfte durch Radikale ausgelöst werden, die bei der Disproportionierung entstehen. Sie wird durch Kokatalysatoren nur unwesentlich beeinflusst.

G. REHAGE, Aachen: *Der Einfluß guter und schlechter Lösungsmittel auf die Eigenschaften hochmolekularer Lösungen.*

Aus der Phasenstabilitätsbedingung für eine binäre Mischphase läßt sich ein allgemeines Kriterium für die „Güte“ eines Lösungsmittels in hochmolekularen Lösungen ableiten. Aus dem Kriterium folgt außer früher mitgeteilten Ergebnissen⁶⁰), daß der maximale Quellungsgrad bei der Quellung hauptvalenzmäßig vernetzter Polymerisate in guten Lösungsmitteln größer ist als in schlechten. Ferner läßt sich zeigen, daß gute Lösungsmittel einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen als schlechte. Daraus folgt, daß Auflösungs- und Quellungsgeschwindigkeit um so größer sind, je besser das Lösungsmittel ist. Experimentell findet man, daß der Grenzwert der „Aktivierungsenergie der Viscosität“ für unendliche Verdünnung mit der Güte des Lösungsmittels zunimmt.

ROLF C. SCHULZ, Mainz: *Polymere des Acroleins*⁶¹).

O. LORENZ und E. ECHTE, Hannover: *Die Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercapto-benzothiazol* (vorgetr. von O. Lorenz).

Die Untersuchung der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercapto-benzothiazol, Zinkstearat und Zinkoxyd ergab u. a.: Sowohl die Abnahme des ungebundenen Schwefels als auch die Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung mit der Vulkanisationszeit, die als ein Maß für die Vernetzungsreaktion anzusehen ist, verlaufen nach 1. Ordnung. Schwefel-Abnahme und Vernetzungsreaktion sind keine geschwindigkeitsgleichen Vorgänge. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Schwefel-Abnahme k_S und der reziproken Gleichgewichtsquellung k_Q berechnet man als Aktivierungsenergien 19,5 bzw. 20,5 kcal/Mol. Bei konstantem Stearat-Gehalt nehmen k_S und k_Q etwa bis zu einem molaren

Mischungsverhältnis von Mercapto-benzothiazol:Zinkstearat = 4:1 zu. Eine Erhöhung des Beschleunigerzusatzes über dieses Verhältnis hinaus bewirkt kein weiteres Ansteigen der Konstanten. k_S ist praktisch unabhängig von der Menge des vorgegebenen Zinkoxyds, dagegen proportional dem Beschleunigergehalt $[\text{B}]_0$ und umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Schwefels $[\text{S}]_0$. k_Q ist ebenfalls von der Zinkoxyd-Menge unabhängig, dagegen proportional $[\text{B}]_0^{1/2}$ und $[\text{S}]_0^{-1/2}$. Überschreitet die vorgegebene Menge an Mercapto-benzothiazol das molare Verhältnis Mercapto-benzothiazol:Zinkstearat = 4:1, so ist für $[\text{B}]_0$ diejenige Konzentration an Mercapto-benzothiazol zu setzen, die diesem Verhältnis entspricht. Die Zahl der gebildeten Vernetzungsstellen ist unabhängig von der Menge des Mercapto-benzothiazols und Zinkoxyds, aber proportional $[\text{S}]_0^{1/2}$ bzw. $[\text{St}]_0^{1/2}$.

K. UEBERREITER, G. SORGE und W. RABEL, Berlin-Dahlem: *Die Thermo- und Photopolymerisation von Styrol mit Fluorennonperoxyd.*

Bei einer früheren Untersuchung der sensibilisierten und katalysierten Photopolymerisation von Styrol ergab sich, daß die vom Sensibilisator (Neutralrot) aufgenommene Energie nicht auf das gleichzeitig anwesende Benzoylperoxyd übertragen wurde. Neuere Untersuchungen wurden am System Fluorennonperoxyd-Styrol ausgeführt. In dieser Substanz sind die Eigenschaften eines Hydroperoxyds und die eines Sensibilisators in einem Molekülkomplex vereinigt. Es sollte gezeigt werden, ob eine Energieübertragung von der angeregten Farbstoffkomponente (Fluorennon) zur Peroxydkomponente (9.9-Bishydroperoxyfluoren) evtl. über die angenommene Wasserstoff-Brücke verlaufen könnte. Die zunächst untersuchte thermische Polymerisation zeigte als Besonderheit eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit kurz nach Reaktionsbeginn und eine überaus starke Übertragungsreaktion auf das Fluorennonperoxyd. Diese auf einen verwickelten Fluorennonperoxyd-Zerfallsmechanismus zurückgeführten Effekte mußten bei der Berechnung der Elementarkonstanten aus den Messungen der Photopolymerisation (Methode des rotierenden Sektors) berücksichtigt werden. Es ergaben sich folgende Konstanten für Abbruch- und Wachstumsreaktion: $k_a = 4,4 \cdot 10^7$ kg/Mol-s, bzw. $k_w = 44$ kg/Mol-s. Die Startkonstante hat einen 100mal größeren Wert ($k_s = 20,5$ kg/Mol hv) als bei der lediglich durch Fluorennon sensibilisierten Reaktion. Von den möglichen Sensibilisierungsmechanismen wird damit wahrscheinlich eine direkte Übertragung der von der Fluorennon-Komponente aufgenommenen Energie auf das Hydroperoxyd, das dadurch in freie Radikale zerfällt.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

am 7. Oktober 1957

H. FINCKE, Köln: *Lebensmittelkunde, Lebensmittelrecht und Sprache.*

Vortr. zeigte, wie ungleich die Möglichkeit ist, aus den üblichen Benennungen von Lebensmitteln deren stoffliche Zusammensetzung zu erfahren. Hierzu gehört Fachwissen, das von den Verbrauchern nur teilweise erwartet werden kann. Die Lebensmittelkunde benötigt für Ordnungszwecke möglichst klare Benennungen und außerdem Begriffsbestimmungen der Lebensmittelgruppen und der einzelnen Lebensmittel. Der Lebensmittelchemiker hat also zweifach Grund, sich um gute Warenbenennungen und um richtige Begriffsbestimmungen zu bemühen. Um Täuschungen der Verbraucher beim Erwerb von Lebensmitteln zu verhüten, verlangt das Lebensmittelgesetz die Vermeidung irreführender Bezeichnungen, nicht jedoch in jedem Falle Aufklärung über die Art des Lebensmittels; die Kennzeichnungsverordnung verlangt dagegen bei einzelnen Lebensmittelarten die Angabe ihrer handelsüblichen Benennung. Für bestimmte Fälle verlangt das Lebensmittelgesetz die Kenntlichmachung vom Käufer nicht erwarteter Umstände. Der Wortlaut von Gesetzen und Verordnungen muß eingehend hinsichtlich der Begriffe als auch des Inhaltes geprüft werden, suchen doch zuweilen Rechtsvorschriften zu irreführenden Angaben zu zwingen.

am 8. Oktober 1957

U. FREIMUTH, Dresden: *Untersuchungen über das Verhalten der Molkenproteine beim Erhitzen.*

Ausgehend von der Beobachtung, daß die Koagulation der Proteine des Milchserums auch bei Siedetemperatur nicht vollständig ist, sondern daß ein gewisser Teil in Lösung verbleibt, wurden Versuche unternommen, den nicht koagulierten Anteil näher zu charakterisieren. Da es sich hierbei entweder um ein verändertes, durch Erhitzen nicht mehr ausfällbares Eiweiß oder um ein peptidartiges Spaltprodukt handeln muß, wurden zunächst zur Bestim-

⁶⁰) G. Rehage, Z. Elektrochem. 59, 78 [1955].

⁶¹) Vgl. R. C. Schulz, Kunststoffe 47, 303 [1957].