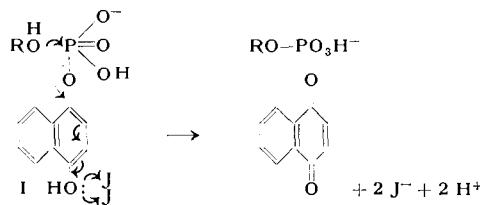


entspr. Phosphorsäure-monoalkylester nachweisen. Wir formulieren ihre Entstehung:



Die Reaktion gelingt gut mit Methanol, Äthanol, n-Propanol und Isopropanol. Ob die Phosphorylierung der Alkohole bereits bei Entzug eines Elektrons, unter Semichinon-Bildung, vor sich geht, läßt sich bisher nicht entscheiden. Am Monophosphat des Hydrochinons<sup>5</sup>), welches bedeutend schwerer oxydierbar ist, gelang es nicht, in gleicher Weise den Phosphat-Rest zu aktivieren.

Eingegangen am 30. April 1958 [Z 617]

<sup>1)</sup> K. Harrison, Nature [London] 181, 1131 [1958]. — <sup>2)</sup> F. Pattermann, Dissert., Frankfurt/M. 1958. — <sup>3)</sup> Th. Wieland u. R. Lambert, Chem. Ber. 89, 2476 [1956]. — <sup>4)</sup> C. Martius, Biochem. Z. 327, 407 [1956]. — <sup>5)</sup> Ch. Manaka, J. Biochem. [Tokyo] 14, 191 [1931-33].

## Versammlungsberichte

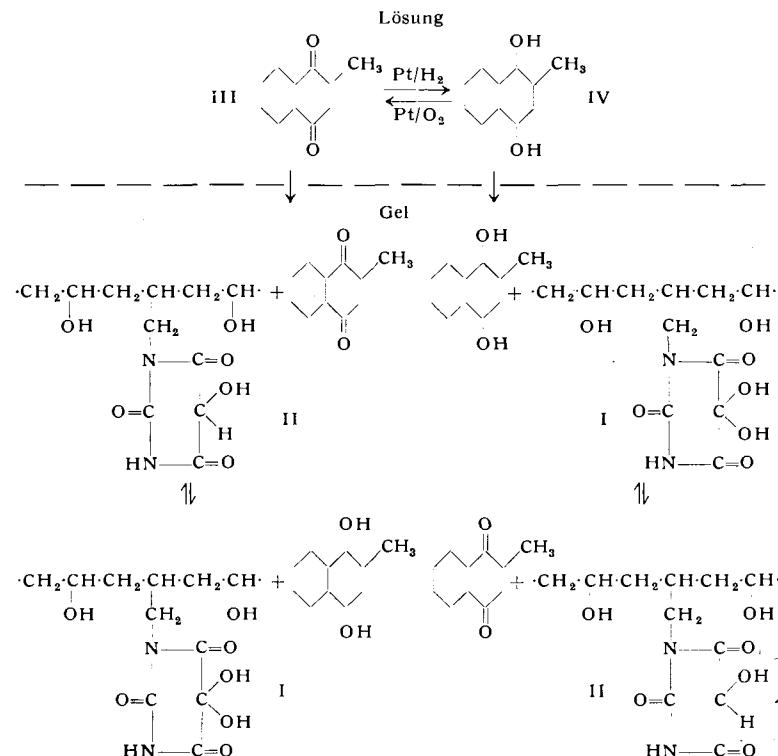
### Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

6. bis 8. März 1958 in Freiburg/Br.

#### Aus den Vorträgen:

WERNER KUHN, A. RAMEL und D. H. WALTERS, Basel: Erzeugung von mechanischer Energie durch homogene sowie durch quergestreifte Polymerfäden. Insbesondere: kontraktiles Redox-System.

Im Rahmen von Bemühungen um physikalisch-chemische Systeme, durch welche eine Umwandlung von chemischer in mechanische Energie herbeigeführt werden kann, sind vor längerer Zeit Versuche beschrieben worden, bei welchen Kontraktionen und Dilatationen von Polymerfäden durch pH-Änderungen bewirkt wurden<sup>1</sup>). Kürzlich haben wir auch über quergestreifte Fäden



berichtet, bei welchen die Längenänderungen bei konstantem Querschnitt eintreten<sup>2</sup>). Daran anknüpfend ist es neuerdings auch gelungen, ein kontraktiles System herzustellen, welches ähnlich dem Muskel bei praktisch konstantem pH arbeitet und die Energie einem Verbrennungsvorgange entnimmt. Man erhält ein solches System durch Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure, Oxydation der Barbitursäure zu Alloxan und nachfolgende Umesterung der Acetat-Gruppen zu Polyvinylalkohol<sup>3a</sup>). Die Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure gelang als Radikalpolymerisation unter Luftabschluß in Tetrahydrofuran oder Eisessig. Katalysator war Ben-

<sup>1)</sup> W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky u. H. Eisenberg, Nature [London] 165, 515 [1950]; W. Kuhn u. B. Hargitay, Experientia [Basel] 7, 1 [1951]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 490 [1951]; W. Kuhn, Z. angew. Physik 4, 108 [1952].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 70, 58 [1958].

<sup>3a)</sup> A. Ramel, Dissert., Basel 1957.

zoxyperoxyd. Unser Copolymerisat enthielt 20 Mol % Allylbarbitursäure. Die Oxydation der Allylbarbitursäure zum Alloxan gelang mit Chromtrioxid in Eisessig und die Umwandlung des Acetats in den Alkohol durch Umesterung der Acetat-Gruppen mit Mg-methylat in absol. Methanol mit einem katalytischen Zusatz von N-methylat.

Aus der so erhaltenen Grundsubstanz, welche als Copolymerisat von Vinylalkohol und N-Allylalloxan bezeichnet werden können, wurden durch Vernetzung mit Polyvinylalkohol Lamellen hergestellt, die in Wasser quellbar, aber nicht mehr löslich sind. Das in den so erhaltenen Lamellen enthaltene Alloxan (I) bildet mit der durch Reduktion des Alloxans entstehenden Dialursäure (II) ein reversibel arbeitendes Redoxsystem, dessen Normalpotential  $E_0 = 0,3693$  Volt beträgt. Dabei ist die Säure-Dissociationskonstante des Alloxans gleich  $K_s = 6,31 \cdot 10^{-8}$ , die der Dialursäure gleich  $1,48 \cdot 10^{-3}$ .

Um in der gequollenen Lamelle eine Reduktion und Oxydation mit den Gasen  $H_2$  und  $O_2$  zu ermöglichen, wurde dem Reaktionsmilieu (Acetat-Puffer vom pH 5) als Katalysator ein lösliches Redoxsystem zugefügt, welches mit dem Redoxsystem in der Lamelle im Sinne eines Überträgers reagieren konnte. Das System 2-Methyl-naphthoquinon (III)/2-Methyl-naphthoquinol (IV) (Vitamin-K-Komponente) hat alle diese Bedingungen erfüllt. Sein Redoxpotential beträgt  $E_0 = 0,394$  Volt. Damit ergab sich nebenstehende völlig reversible Redoxkette.

Die Lamellen zeigen nun vollkommen reversible Längenänderungen; bei der Reduktion eine Verkürzung der ursprünglichen Länge um ca. 20 %; bei der Oxydation eine Streckung auf den Anfangswert. Man darf sich vorstellen, daß im gut löslichen oxydierten Zustand die Länge der Netzwerke, d. h. der Abstand benachbarter Vernetzungspunkte, gleich dem Abstand ist, den die Enden der durch die Vernetzungspunkte begrenzten Molekelfäden auf Grund der statistischen Gestalt dieser Fäden in verdünnter Lösung annehmen würden. Bei der Reduktion erfolgt ein Übergang aus dieser statistischen Verteilung in einen weniger löslichen, mehr oder weniger geordneten, durch Van der Waalsche Kräfte stabilisierten Zustand mit entsprechender Verkürzung des Abstandes der Vernetzungspunkte.

Im Gegensatz zum früher beschriebenen pH-Modell<sup>2)</sup> beruht hier die Gestaltsänderung auf einer Veränderung der Wasserlöslichkeit beim Übergang vom oxydierten in den reduzierten Zustand.

R. SIGNER und P. ZÜRCHER, Bern: Die Sedimentationsgeschwindigkeit konzentrierter Lösungen der Desoxyribonucleinsäure als Mittel zum Nachweis der Doppelmoleküle<sup>3)</sup>.

Das Verfahren<sup>4)</sup> aus der Sedimentationsgeschwindigkeit von hochkonzentrierten Lösungen von Kettenmolekülen auf den mittleren Durchmesser der zylindrischen Teilchen zu schließen, wurde auf gel-artige Lösungen des Natriumsalzes der Desoxyribonucleinsäure angewendet. Lösungen mit 2 bis 6 g Natriumsalz der Nucleinsäure und 10 g Natriumchlorid in 100 ml zeigen eine vom Mole-

<sup>3)</sup> Erscheint ausführlich 1958 in der finnischen Ztschr. „Suomen Kemistilehti“ im Festband zum 70. Geburtstag von Prof. Toivoonen.

<sup>4)</sup> R. Signer u. H. Egli, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 45 [1950].

kulargewicht unabhängige Sedimentationskonstante, die mit der Konzentration im oben erwähnten Bereich von 2,7 auf 2,0 Svedberg-Einheiten absinkt. Zur Berechnung der Molekeldurchmesser aus der Sedimentationsgeschwindigkeit stehen die hydrodynamischen Berechnungen von O. Emersleben<sup>5</sup>) sowie die Modellversuche von W. Kuhn und H. Kuhn<sup>6</sup>) zur Verfügung. Aus den Molekeldurchmessern kann auch die spezifische Länge  $L_s$  der Ketten pro g bestimmt werden. Die  $L_s$ -Werte sind für verschiedene Konzentrationen und die beiden Berechnungsarten in der Zusammenstellung enthalten.

Konz. des D.N.A.-Salzes g/100 ml	$s_{20} \cdot 10^{13}$	$L_s \cdot 10^{-13}$ cm berechnet nach	
		hydrodynam. Theorie	Drahtknäuel- modellen
2,73	2,4	2,7	2,4
3,64	2,2	2,7	2,5
4,55	2,1	2,6	2,5
5,46	2,1	2,5	2,6
Mittelwerte		2,6	2,5

Aus der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen ergibt sich das  $L_s$  für Doppelmoleküle zu 2,4 oder 3,1 und für einfache Moleküle zu 4,8 oder  $6,3 \cdot 10^{13}$  cm, je nachdem die wasserärmeren oder wasserreichereren Kristalle zu Grunde gelegt werden. Die Sedimentationsgeschwindigkeit spricht also für Doppelmoleküle.

A. GIERER, Tübingen: Größe und Struktur biologisch wirksamer Ribose-nucleinsäure.

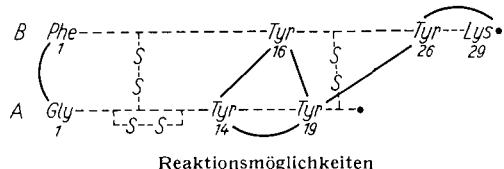
Zunächst wurde über Untersuchungen an isolierter infektiöser Ribosenuleinsäure des Tabakmosaikvirus berichtet<sup>7</sup>). Das Molekulargewicht der infektiösen Virusnucleinsäure von 2 Millionen entspricht dem gesamten Ribosenuleinsäure-Gehalt eines Viruspartikels, der somit als Einzelmolekül isoliert wurde. Die Moleköl besteht wahrscheinlich aus einem einzelnen Strang von Nucleotiden, und ihre Integrität ist Voraussetzung der biologischen Wirkung. Sodann wurden Vergleichsmessungen an der hochmolekularen Ribosenuleinsäure aus normalen, nicht infizierten Tabakpflanzen diskutiert. Die Zelle enthält zwei Hauptkomponenten an Ribosenuleinsäure, deren größere in ihrer Grundstruktur und Größe der Virusnucleinsäure entspricht. Dies weist auf funktionelle Beziehungen zwischen dieser Komponente der Ribosenuleinsäure der Zelle und der Virusnucleinsäure hin.

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: Zur Plastein-Synthese.

Die „Plastein“-Reaktion (Synthese hochmolekularer Polypeptide aus Oligopeptiden in konz. Lösung in Gegenwart proteolytischer Enzyme) wurde unter Mitarbeit von H. Determann genau untersucht. Als Ausgangsmaterial der Plastein-Bildung eignet sich ein Pepton-Präparat des Handels. Es wird zur Reinigung und Trennung mehrstufig gegen Wasser dialysiert; die 3. Dialysatfraktion lässt sich papierchromatographisch in mehrere diskrete Komponenten zerlegen. Dieses Verfahren kann man auf größere Papierpulversäulen übertragen; bei dieser Chromatographie gewinnt man „einheitlich“ mehrere Fraktionen, von denen eine in vielen Lösungsgemischen den  $R_F$ -Wert des Leucins, eine andere den des Phenylalanins aufweist. Aus beiden lassen sich durch Aceton-Fällung die beiden Aminosäuren kristallisiert erhalten. Die Mutterlaugen können jetzt chromatographisch in 5–10 Flecken aufgespalten werden, die sich als Oligopeptide herausstellen. Einige von ihnen geben äußerst stark die Plastein-Reaktion. Ihre genaue Zusammensetzung und Aminosäure-Sequenz ist noch nicht bekannt.

H. ZAHN und J. MEIENHOFER<sup>8</sup>), Aachen: Reaktionen von 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol mit Insulin.

In der Insulin-Moleköl reagieren N-terminales Glycin und Phenylalanin sowie seitenkettenständiges Tyrosin (4 Reste) und Lysin mit 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol (im folgenden kurz FFDNB genannt).



<sup>5</sup>) Über eine exakt berechnete Parallelströmung zäher Flüssigkeiten. Wiss. Ztschr. Univers. Greifswald, Heft 6, 1956/57.

<sup>6</sup>) Ergeb. exakt. Naturwiss. 25, 1 [1951].

<sup>7</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 623 [1957].

<sup>8</sup>) Dissert., Heidelberg 1956.

Bei rein intramolekularer Reaktion sind folgende Brückenbildungen denkbar (in der Formel verstärkt eingezzeichnet):

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 1. Gly (A <sub>1</sub> ) —Phe (B <sub>1</sub> )   | : DNPen-Gly-Phe |
| 2. Tyr (A <sub>14</sub> ) —Tyr (A <sub>19</sub> ) | : DNPen-bis-Tyr |
| 3. Tyr (A <sub>14</sub> ) —Tyr (B <sub>16</sub> ) |                 |
| 4. Tyr (A <sub>19</sub> ) —Tyr (B <sub>16</sub> ) |                 |
| 5. Tyr (A <sub>19</sub> ) —Tyr (B <sub>26</sub> ) | : DNPen-Tyr-Lys |
| 6. Tyr (B <sub>26</sub> ) —Lys (B <sub>29</sub> ) |                 |

Bei Reaktionen mit mehreren Insulin-Molekülen (intermolekulare Reaktion) entstehen außerdem Dinitrophenyl-bis-glycin, Dinitrophenyl-bis-phenylalanin und -bis-lysin. Bei starker Verdünnung (0,03 proz. Insulin-Lösung) kann man die intramolekulare Reaktion erzwingen. Aus dem Hydrolysat derartig dargestellten DNPen-Insulins wurden isoliert:

Monofunktionelle Verbindungen	Brückenverbindungen
FDNP-Gly	DNPen-Gly-Phe
FDNP-Phe	DNPen-bis-Tyr
FDNP-Tyr	DNPen-Gly-Lys
FDNP-Lys	DNPen-Tyr-Lys
	DNPen-bis-Gly } wenig
	DNPen-bis-Lys }

Das Auftreten von DNPen-Gly-Phe beweist die Richtigkeit des Sanger-Strukturmodells mit paralleler Kettenanordnung auf neuem unabhängigem Wege. Das Auftreten von DNPen-Gly-Lys steht in guter Übereinstimmung mit dem Raummodell von Linderström-Lang, bei dem das Schwanzende der B-Kette in Lösung entfaltet und frei beweglich vorliegt.

B. SCHERHAG, Mainz: Über die Hydrolyse von Peptiden und Proteinen mit Polyvinylsulfonsäuren.

Die starke hydrolytische Wirksamkeit der Polyvinylsulfonsäure auf Peptide wird auf eine Wechselwirkung des Polyanions der Polyvinylsulfonsäure mit den basischen Gruppen der Peptide zurückgeführt<sup>9</sup>). Die Stärke dieser Wechselwirkung hängt von der polymeren Säure und dem zu hydrolyzierenden Substrat ab. Für die polymere Säure ist einmal die Ladungsdichte, hervorgerufen durch den Abstand der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen entlang der Polymerkette, wie auch ihre Konzentration entscheidend. So findet man bei Verminderung ihrer Konzentration als Hydrolysekatalysator ein Ansteigen der reduzierten Geschwindigkeitskonstanten  $k/c$  ( $k$  = Geschwindigkeitskonstante I. Ordnung;  $c$  = Konzentration der hydrolyzierenden Säure). Die Ladungsdichte und damit die Dichte der  $\text{H}^+$ -Wolke um das Polyanion ist bei der Polyvinylsulfonsäure durch den Abstand der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an jedem zweiten C-Atom der Kette festgelegt. Hydrolysen mit einer Polystyrolsulfonsäure von einem  $\text{SO}_3\text{H}$ -Substitutionsgrad von 0,5, entspr. einem Abstand der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an jedem zweiten Phenyl-Rest des Polystyrols, zeigten eine hydrolytische Wirksamkeit von nur 60 % derjenigen der Polyvinylsulfonsäure. Es besteht keine Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit vom Molekulargewicht, wie bei Peptidhydrolysen mit Polyvinylsulfonsäuren vom Polymerisationsgrad 125 bzw. 1650 gefunden wurde. Dies steht mit der Unabhängigkeit der Titrationskonstanten der Polyvinylsulfonsäuren vom Polymerisationsgrad im Einklang.

Die Proteinhydrolyse mit Polyvinylsulfonsäure verläuft ebenfalls schneller als mit Mineralsäuren und ergibt für die einzelnen Proteine charakteristische Abbaukurven, je nachdem ob das gelöste Protein beim Vermischen mit der wässrigen Polyvinylsulfonsäurelösung ausfällt oder in Lösung bleibt. Gelatine als ein nichtfällbares Protein zeigt einen sofortigen steilen Anstieg des Gehaltes an freien Aminosäuren. Serumalbumine, ein Globulin und ein Glykoprotein, die unter Ausfällung reagierten, zeigten einen flacheren Verlauf der Abbaukurve, wogegen Protaminsulfat als ein stark basisches Protein sowohl eine starke Fällung als auch eine steil ansteigende Hydrolysecharakteristik zeigte.

H. NEUKOM, Zürich: Beobachtungen an Pektinstoffen.

Beim alkalischen Abbau von Pektin können mindestens zwei Reaktionstypen unterschieden werden: 1. ein allen Polysacchariden eigener schrittweiser Abbau vom reduzierenden Ende her, der zu niedermolekularen Säuren führt. Diese Abbauprodukte konnten papierchromatographisch getrennt werden. 2. Ein dem Pektin eigener Abbau, bei dem glykosidische Bindungen in der Kette gesprengt werden unter Bildung dextrin-ähnlicher Abbauprodukte. Dieser Abbau ist auf die Anwesenheit von Estercarbonyl-Gruppen zurückzuführen, durch welche die Glykosid-Bindungen labilisiert werden. Das völlig verseifte Natriumpektat ist alkalistabil und wird erst bei höheren Temperaturen von der reduzierenden Endgruppe her abgebaut. Die Spaltung der Ketten durch Alkali verläuft parallel der Verseifung des Esters und wird durch Temperatur

<sup>9</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 165 [1957].

turerhöhung stark beschleunigt. Durch Wahl der Verseifungstemperatur gelingt es, Natriumpektate von jedem Viscositätsgrade herzustellen. Pektin kann in seinem Verhalten gegenüber Alkali mit oxydierten Polysacchariden verglichen werden, die durch Alkali ebenfalls rasch abgebaut werden.

*E. HUSEMANN*, Freiburg/Br.: Über die enzymatische Synthese der Amylose.

Mit *B. Fritz*, *R. Lippert*, *B. Pfannmüller* und *E. Schupp* wurde versucht, die Ursachen für die unterschiedlichen Polymerisationsgrade von natürlicher und synthetischer Amylose zu finden und ein mit dem natürlichen Produkt identisches Polysaccharid enzymatisch zu synthetisieren.

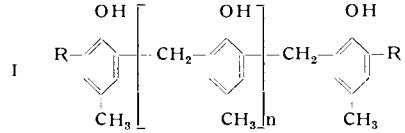
Versuche in 15 proz. Formamid liefern in homogener Reaktion Produkte noch geringerer Kettenlänge. Das Ausfallen während der Synthese kann also nicht die Ursache der niederen Polymerisationsgrade sein. Erstaunlicherweise bleibt der Polymerisationsgrad im Verlauf der Reaktion nahezu konstant, wie Messungen an Proben nach verschiedenem Umsatz ergeben. Die Produkte sind sehr uneinheitlich; außerdem ist die Zahl der Amylose-Moleküle 17 mal größer als die der Startermoleküle. Es muß also eine andersartige Reaktion stattfinden, durch die das Wachstum nach 100–200 Wachstumsstufen unterbrochen wird.

Aus Versuchen bei 50 °C, die höhermolekulare Amylosen liefern, wird geschlossen, daß ein temperaturlabiles Enzym in der Phosphorylase vorhanden ist, das die Ketten hydrolysiert. Dieses läßt sich durch Erhitzen des Kartoffelsaftes auf 54–56 °C inaktivieren. Bei Synthesen mit einer „hydrolyse-freien“ Phosphorylase nahmen die Polymerisationsgrade wie erwartet im Verlauf der Reaktion zu. Die Molekulargewichtsverteilungen entsprechen bei 20% Umsatz Poisson-Verteilungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt proportional der Starterkonzentration zu, es liegt also ein Vielkettenmechanismus vor. Bei der Synthese im Dialysierschlauch zur Störung des Gleiehgewichtes wird ein Produkt erhalten, das in Polymerisationsgrad und Löslichkeit mit Kartoffelamylose übereinstimmt.

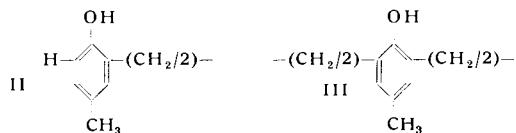
Das hydrolysiereende Enzym läßt sich durch Aceton-Fällung anreichern. Aus vergleichenden Untersuchungen ergibt sich, daß es in seinem Reaktionsmechanismus mit  $\alpha$ -Amylase identisch ist und daß es mit dem von *Bernfeld* als „Isophosphorylase“ bezeichneten Enzym übereinstimmt.

*H. KÄMMERER*, Mainz: Versuch einer quantitativen Auswertung von IR-Absorptionsspektren von molekulareinheitlichen *p*-Kresol-Formaldehydkondensaten mit definiter Konstitution.

Je nach Reaktionsbedingungen erhält man bei der Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen u. a. kristallisierte, reaktionsfähige und molekulareinheitliche Verbindungen, schwierig entwirrbare Harze und hochvernetzte, makromolekulare Produkte. Um Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der Kondensate aufzudecken zu können, wurde u. a. von *Koebner*<sup>10</sup>) der Aufbau einer polymerhomologen Reihe (I; R = H; n = 0 bis 3) begonnen:



Nach *Hunter*<sup>11</sup>) besitzt der Fünfkernkörper (n = 3) einen Fp von 112 °C (*Koebner*: 202–206 °C; eigene Versuche: 118–120 °C). Vortr.<sup>12</sup>) hat zwei polymerhomologe Reihen mit der Zusammensetzung I, R = Cl oder Br, n = 0 bis 8 aufgebaut. Hydrierende Enthalgierung<sup>13</sup>) ergab Glieder der *Koebner*schen Reihe. IR-Spektren (mit KBr-Preßlingen)<sup>14</sup>) zeigen Banden bei 12,4  $\mu$  bzw. 11,66  $\mu$ , die den 1.2.4-trisubstituierten Endbausteinen (II) bzw. 1.2.4.6-tetrasubstituierten mittelständigen Bausteinen (III) zugeordnet werden können:



Eine Auswertung der Absorptionsbanden<sup>15</sup>) ergab mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der polymerhomologen Reihe folgende

<sup>10</sup>) *M. Koebner*, diese Ztschr. 46, 251 [1933].

<sup>11</sup>) *R. F. Hunter*, *R. A. Morton* u. *A. T. Carpenter*, J. chem. Soc. [London] 1950, 441.

<sup>12</sup>) *H. Kämmerer* u. *W. Rausch*, Makromolekulare Chem. 18/19, 9 [1956], ebenda 24, 152 [1957].

<sup>13</sup>) *H. Kämmerer* u. *M. Großmann*, Chem. Ber. 86, 1492 [1953].

<sup>14</sup>) Ich danke Dr. *Eichhoff*, Mainz, für die Aufnahme der Spektren.

<sup>15</sup>) *Houben-Weyl-Müller*: Meth. d. organ. Chemie, Physik. Methoden, 4. Aufl., Verlag G. Thieme, Stuttgart 1955, Bd. III 2, S. 866.

molare dekadische (scheinbare) Extinktionskoeffizienten:  $\epsilon_{807\text{ cm}^{-1}} = 58$  bzw.  $\epsilon_{558\text{ cm}^{-1}} = 32$ . Für n = 8 verhindert die Verkümmерung der Absorptionsbande bei 12,4  $\mu$  (Einwaage: 3,0 mg auf 700 mg KBr) eine Auswertung. Die Gültigkeit des *Bouguer-Lambert-Beer*-Gesetzes wird wie folgt gestützt: Verkleinert man beim Herstellen des KBr-Preßlings die Einwaage bei gleichbleibender KBr-Menge, so verhalten sich die Extinktionen wie die Einwaagen, mindestens bei kleinen Einwaagen ( $\leq 2$  mg) und falls eine gewisse Streubreite berücksichtigt wird. Mischt man *Koebnersche* Zweidreikernverbindungen in verschiedenem Verhältnis, so verhalten sich die Extinktionen wie die Mole 1.2.4- zu 1.2.4.6-Bausteine unabhängig vom ursprünglichen Mischungsverhältnis. Schließlich ist das Verhältnis der Extinktionen proportional dem Verhältnis der 1.2.4- und 1.2.4.6-Bausteine in den jeweiligen *Koebnerschen* Verbindungen. Trifft das *Beersche* Gesetz zu, so ist der Proportionalitätsfaktor gleich dem Verhältnis der entsprechenden dekadischen Extinktionskoeffizienten. Der (mittlere) Proportionalitätsfaktor 0,50 stimmt befriedigend überein mit dem (mittleren) Verhältnis  $\epsilon_{558\text{ cm}^{-1}}/\epsilon_{807\text{ cm}^{-1}} = 0,55$ . Diese quantitative Auswertung gibt einen weiteren Konstitutionsbeweis für die *Koebnerschen* Verbindungen und erlaubt z. B. die Bestimmung von Molekulargewichten aus IR-Spektren.

*H. H. FREY* und *OTTO FUCHS*, Höchst: Über die Wirkung von kleinen Weichmacherkonzentrationen in Vinylchlorid-Polymeraten.

Bei der Einarbeitung von weniger als 20% von Substanzen, die üblicherweise als „Weichmacher“ bezeichnet werden, in Polyvinylchlorid wird das Material im allgemeinen härter und spröder. Die Größe dieses Effektes hängt von der Natur des „Weichmachers“ ab; er ist z. B. stark bei Dimethyl-cyclohexylphthalat und sehr klein bei Dioctylsebacat, während Trikresylphosphat und Dioctylphthalat dazwischen liegen. Als Maß für die Versprödungswirkung dienen die Reißfestigkeit, die Reißdehnung, die Schlagzähigkeit und die Kerbschlagzähigkeit. Die Erscheinung wird auf die Solvatation der Makromoleküle durch den Weichmacher bei kleinen Konzentrationen zurückgeführt; durch die Solvation werden die Makromoleküle gestreckter und unbeweglicher als im reinen Polymerat. Erst bei etwas höheren Konzentrationen tritt die eigentliche Weichmacherwirkung auf. Für die Richtigkeit der Vorstellungen werden folgende experimentelle Daten angeführt: Paralleler Gang der Versprödungseigenschaften der einzelnen Weichmacher mit der Größe der reduzierten Viscosität und der Trübungstemperatur der Lösungen des gleichen Polymeren in den verschiedenen Weichmachern; Einfluß des Zusatzes von Nichtlösern für das Polymere zu den Weichmachern; Verhalten eines Mischpolymerates aus Vinylchlorid und Vinylacetat; Einfluß des Molekulargewichtes des Polyvinylchlorids.

*ROLF C. SCHULZ*, *H. VIELHABER* und *W. KERN*, Mainz: Polymerisation von Vinylmethylketon und einige Reaktionen des Polymeren.

Bei Untersuchungen über Polymere mit reaktiven Gruppen<sup>16</sup>) wurde die Polymerisation von Vinylmethylketon und die Reaktionen des Polymeren studiert. Die in älteren Patenten beschriebenen Polymerisationsverfahren führten zu öligem, verfärbten oder nur teilweise löslichen Polymeren. Am günstigsten erwies sich die Polymerisation mit Azo-isobuttersäurenitril in einem Alkohol-Wasser-Gemisch bei 50 °C. Die Reinigung und Entstabilisierung des Monomeren erforderte besondere Maßnahmen. Eine Beseitigung der Induktionsperiode und gute Reproduzierbarkeit konnte durch eine Vorpolymerisation erreicht werden. Kinetische Untersuchungen ergaben die Gültigkeit der Gleichung  $v_B = k \cdot [M] \cdot [Kat]^{\frac{1}{2}}$ . Die Geschwindigkeits-Konstanten betragen für: 35 °C 0,0065; 50 °C 0,029; 65 °C 0,122. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 20 kcal/Mol und der Häufigkeitsfaktor zu 12.

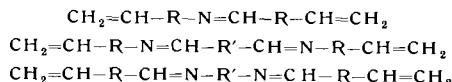
Das Vorliegen einer Übertragungsreaktion mit dem Monomeren wurde diskutiert und die Größenordnung abgeschätzt.

Die erhaltenen Polymeren sind farblose, zäh-plastische nicht-klebrige Massen. Sie sind löslich z. B. in Methyläthylketon, Pyridin und Chloroform; unlöslich in Wasser, Alkoholen, Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff. Die UV- und IR-Spektren wurden aufgenommen.

Die Umsetzung des Polyvinyl-methylketons mit Hydroxylamin wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Eine Oxidation tritt schon bei Zimmertemperatur ein; sie führt zu 94 proz. Umsatz. Weiter wurden Reaktionen mit aliphatischen und aromatischen Aminen, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Kalium- und Ammoniumcyanid ausgeführt. Die Umsetzungsprodukte sind je nach ihrer Struktur in organischen Medien und zum Teil auch in Wasser löslich.

<sup>16</sup>) *W. Kern* u. *R. C. Schulz*, diese Ztschr. 69, 153 [1957].

Formyl- und aminogruppen-haltige Monomere wurden dargestellt durch Umsetzung von Acrylsäure- und Methacrylsäurechlorid bzw. Allylbromid mit dem Kaliumsalz des p-Hydroxybenzaldehyds bzw. dem Kaliumsalz des p-Aminophenols (letzteres in Form seines Benzaldehyd-Derivates, aus dem die Amino-Gruppe nach Umsetzung durch Zugabe von Säure in Freiheit gesetzt wird). Bei der Reaktion dieser Monomeren mit Diaminen bzw. Dialdehyden wurden eine Reihe Divinyl-Schiff'scher Basen der folgenden Formeln synthetisiert:



Die Azomethin-Bindung spaltet mit Säuren quantitativ zum Aminsalz und der Aldehyd-Gruppe auf, außerdem ist sie unter den angewandten Bedingungen nicht zur Copolymerisation mit Vinyl-Monomeren befähigt. So konnten z. B. durch Copolymerisation mit Styrol verzweigte bzw. vernetzte Produkte hergestellt werden. Die bisherigen Messungen zeigen das erwartete Anwachsen des Verzweigungsgrades mit zunehmendem Gehalt des Copolymeren an Divinyl-Schiff'scher Base, was sich u. a. auch in einem Absinken des Verhältnisses von  $\overline{M}_{\text{visc}}/\overline{M}_{\text{osm}}$  unter 1 zeigt. Durch Zugabe von geringen Mengen Säuren lassen sich die verzweigten bzw. vernetzten und unlöslichen Copolymerisate ohne Nebenreaktion quantitativ in die primären Molekülen aufspalten. So ergibt sich die Möglichkeit, experimentell Aussagen über die Länge der Hauptketten, die Länge und Zahl der Seitenketten bzw. der Vernetzungsbrücken zu erhalten.

Es wurde die Autoxydation von Niederdruck-Polyäthylen bei 120 °C sowohl in Lösung als auch in Pulverform untersucht. Die Viscositätszahlen der Produkte fielen hierbei auf etwa  $1/10$  des Ausgangswertes ab. Osmotische Messungen an einigen Präparaten zeigten, daß der Viscositätsabfall nicht durch Cyclisierung, sondern durch Abbau der Kettenmoleküle bedingt ist. Die Oxydation in Pulverform führte schließlich in steigendem Maße zu unlöslichen, vernetzten Produkten. An den löslichen, oxydierten Produkten ließen sich chemisch Carbonyl-Gruppen (als 2,4-Dinitrophenylhydrazone), Hydroxyl-Gruppen (als 3,5-Dinitrobenzoyl-Derivate) und Carboxyl-Gruppen (durch Titration) nachweisen. Die Vernetzungsbrücken wurden als Ester-Bindungen identifiziert, da sie sauer und alkalisch hydrolysierbar und mit LiAlH<sub>4</sub> reduktiv aufspaltbar sind. Der erfolgreiche Verlauf der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> konnte IR-spektroskopisch bestätigt werden.

Die Gesetze der Lichtdiffusion in einem Lösungsmittel, in dem die Makromoleküle als Gaußsche Ketten angesehen werden können, sind bekannt. Es war interessant, diese Ergebnisse auf Lösungsmittel auszudehnen, bei denen die Volumenwirkung nicht mehr unberücksichtigt bleiben kann und das Gesetz, das das mittlere Quadrat  $\overline{L}^2$  einer Kettenlänge mit dem Polymerisationsgrad  $N$  verbindet, die Form  $\overline{L}^2 = b^2 N^{1+\epsilon}$  annimmt, wobei  $b$  ein Parameter ist, der die Länge des statistischen Elementes darstellt und  $\epsilon$  eine Zahl zwischen 0 und 1 bedeutet.

Neuere Berechnungen<sup>18), 19)</sup> haben ergeben, daß in diesem Fall die Größe  $P(0)$ , die die Winkelverteilung der diffundierten Intensität darstellt, für die kleinen  $v$ -Werte in der nachstehenden Form ausgedrückt werden kann:

$$P(0) = 1 - \frac{2t^2}{(t+1)(2t+1)} v + \dots \frac{(-1)^p}{p!} \frac{2t^2}{(t+p)(2t+p)} v^p$$

wobei  $t = (1 + \epsilon)^{-1}$ ,  $v = \frac{h^2 b^2 N^{1+\epsilon}}{6}$  und  $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$

und für die großen  $v$ -Werte in der Form:

$$P(0) = 2t v^{-t} \Gamma(t) - 2t v^{-2t} \Gamma(2t) + 2t^2 v^{-2} e^{-v} \left[ 1 + \frac{3(t-1)}{v} + \dots \right]$$

wobei  $\Gamma$  die Funktion  $\gamma$  darstellt.

Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es möglich, alles was über die polydispersen und die verzweigten Systeme der Gaußschen Ketten gesagt wurde, zu verallgemeinern. Sie zeigen auch, daß  $t$ , d. h.

<sup>17)</sup> Vgl. H. Ringsdorf u. G. Greber, Makromolekulare Chem. 25, 237 [1958].

<sup>18)</sup> O. B. Ptitzyn, J. Chim. physique (UdSSR) 21, 1091 [1957].

<sup>19)</sup> H. Benoit, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 2244 [1957].

$\epsilon$  oder der Koeffizient  $a$  des Viscositätsgesetzes  $[\eta] = KM^a$  [ $a = 1/2(1 + 3\epsilon)$ ] meßbar ist.

Wenn man den  $\log P(0)$  als Funktion von  $\log(\sin^2 \theta/2)$  einträgt, so erhält man eine Kurve, die – unabhängig von der Polydispersität der Probe – für die großen  $v$ -Werte zu einer Geraden mit Steilheit  $-p$  neigt.

Zur Prüfung muß man ein Polymerisat mit möglichst großen Dimensionen heranziehen; wir haben daher eine Polystyrol-Fraktion mit einem Molekulargewicht  $M = 8 \cdot 10^6$  verwendet und sie nacheinander in Benzol bei Zimmertemperatur und in Cyclohexan bei 34 °C untersucht. Man erhält  $a$ -Werte, die im ersten Fall bei ca. 0,7 und im zweiten bei 0,5 liegen, was eine gute Übereinstimmung mit den allgemein angenommenen Werten darstellt.

Es wird über Fraktionierungsversuche nach der Methode von C. A. Baker und R. J. P. Williams<sup>20)</sup> an kinetisch gut definierten Polystyrolen berichtet. Es ergeben sich gut reproduzierbare Verteilungskurven. Die Auswertung im  $\log [\eta] - \log \frac{P}{P_0}$ -Diagramm erlaubt für die thermische Polymerisation bei 140 °C durch Vergleich des Polymeren mit einem in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Polymerisat (Verteilung durch Kettenübertragung bestimmt) den Schluß auf Monoradikalstart und Disproportionierungsabbruch. Die Fraktionierungsmethode läßt sich auch zur Trennung von Graft- und Homopolymeren verwenden.

Messungen der Intensität des Streulichts der Lösungen des 140 °C-Polymeren in Toluol und Butanon ergeben für den Gewichtsmittelwert des Molgewichts den doppelten Wert des früher osmotisch bestimmten Zahlenmittels, was mit der durch Fraktionierung ermittelten Verteilungsfunktion quantitativ übereinstimmt.

Lichtstreuungsmessungen an einem höher molekularen Polystyrol (Polymerisationstemperatur 60 °C) geben in Dekalin, Butanon, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol vom Lösungsmittel abhängige, und zwar in dieser Richtung von 1500000 zu 2500000 ansteigende Gewichtsmittelwerte des Molgewichts.

Zum Verständnis des Verhaltens von Polystyrol in guten Lösungsmitteln wie Toluol und schlechten Lösungsmitteln wie Methyläthylketon wurde Äthylbenzol in diesen beiden Lösungsmitteln untersucht. Bereits publiziert wurden die Mischwärmen, die Dampfdrucke und die Volumenkontraktionen<sup>21)</sup>. Hier wurde über die Viscositäten bei 25 °C und 3 °C berichtet. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Kapillarviscosimeters wird eine Oberflächenspannungskorrektur angebracht: das ausfließende Volumen wird in mehrere zylindrische Schichten bekannter Höhe und bekannten Durchmessers zerlegt und für jede der Oberflächenspannungsanteil an der treibenden Kraft berechnet.

Die Viscositäten der Äthylbenzol-Toluol-Mischungen in Abhängigkeit des Molenbruches geben eine schwach konvexe Kurve, mit einem viscosimetrischen Aktivitätskoeffizienten von 1,003 für den Molenbruch 0,5 und die Temperatur 25 °C. Äthylbenzol-Methyläthylketon-Mischungen ergeben eine schwach entgegengesetzte gekrümmte Kurve mit dem Aktivitätskoeffizienten 0,98 für den Molenbruch 0,5.

Vier isomere Diphenylbutane (1,4; 1,3; 2,3 rac. und 2,3 meso) geben trotz sehr verschiedener Schmelzpunkte sowohl in Toluol wie Äthylbenzol ähnliche Viscositäten. Die Grenzviscositätszahlen sind in der Tabelle nebst denen für ein Polystyrol und für Äthylbenzol zusammengestellt.

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	
	Toluol	Methyläthylketon
Polystyrol	148	83
Diphenylbutane	1,4	1,70
	2,3 (rac.)	1,50
Äthylbenzol	0,15	0,51

Auffallend ist, daß das Polystyrol in Toluol eine höhere Grenzviscositätszahl gibt als in Methyläthylketon, während die Diphenylbutane umgekehrtes Verhalten zeigen.

<sup>20)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 2352.

<sup>21)</sup> H. Arm, F. Hügli u. R. Signer, Helv. chim. Acta 40, 1200 [1957].

Die Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen aus Zentrifugemessungen ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen, weil sich beim Sedimentationsvorgang folgende Effekte überlagern:

1. die eigentliche Sedimentation
2. die dieser entgegenwirkende Diffusion
3. die starken Konzentrationsabhängigkeiten von Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit.

Bildet sich also im Zentrifugalfeld der Konzentrationsgradient aus, dann sedimentieren bzw. diffundieren die einzelnen Moleküle in Lösung jeweils mit der Geschwindigkeit, die ihrem Molekulargewicht und der lokalen Konzentration entspricht.

Es wurde gezeigt, daß man die Konzentrationsabhängigkeit von Sedimentation und Diffusion praktisch ausschließen kann, wenn man bei der  $\Theta$ -Temperatur mißt. Hier liegt pseudo-ideales Lösungsverhalten vor, d. h. nur bei dieser Temperatur verhält sich die Lösung bezüglich der freien Energie ideal. Am Polystyrol in Cyclohexan bei  $35^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ -Punkt) wurde dies praktisch ausgeführt. Da also die Konzentrationseffekte praktisch fehlen, muß nur noch der Diffusionseinfluß herausgerechnet werden, um die reine Sedimentation zu erhalten. Das geschieht durch Extrapolation der bei verschiedenen Zeiten aufgenommenen Diagramme auf unendliche Zeit. Bei einem entsprechenden Rechenverfahren resultiert dann die Sedimentationskonstanten-Verteilungskurve.

Um diese Verteilungskurve in die der Molekulargewichte umrechnen zu können, benötigt man für die homologe Reihe die Funktion zwischen Sedimentationskonstanten  $s_0$  (in Svedberg-Einheiten) und Molekulargewichten  $\bar{M}_w$ . Vorr. hat an Fraktionen aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen nach der Svedbergschen Gleichung diesen Zusammenhang ermittelt:

$$s_0 = 1,40 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^{0,51}.$$

Die Richtigkeit der so bestimmten Verteilungskurven wurde belegt:

1. Das gemessene  $\bar{M}_w$  entspricht dem aus der Verteilungskurve berechneten.
2. Die Superposition der an zwei Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes ermittelten Verteilungskurven entspricht der an einer Mischung beider gemessenen Verteilung.
3. Die Resultate stimmen mit denen aus der fraktionierten Fällung aus binären (Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan) und ternären (Benzol-Methanol) Lösungssystemen überein.

Mit der beschriebenen Methode gelingt auch die Differenzierung der niedermolekularen Anteile in Polymerisaten gut. Der Einfluß der molekularen Verzweigung läßt sich aus der Abweichung des gemessenen Verhältnisses von Sedimentations- und Diffusionskonstante zu dem unverzweigter Präparate erfassen.

Nach dem Verfahren sind Bestimmungen der Molekulargewichtsverteilung in einem Tage möglich. Das Verfahren sollte sich auch auf andere Polymere, z. B. Polymethyl-methacrylat im m-Xylool, evtl. auch auf Lösungen in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen anwenden lassen.

J. HENGSTENBERG, Ludwigshafen: Fraktionierversuche an Polyäthylenen.

Die molekulare Struktur der nach den verschiedenen Hochdruck- und Niederdruck-Verfahren hergestellten Polyäthylenen ändert sich, ebenso wie die Kristallinität, stark mit dem Polymerisationsgrad. Daher müssen Strukturbestimmungen mit IR- und Röntgen-Methoden an Fraktionen ausgeführt werden. Für die präparative Fraktionierung sowie zur Bestimmung der molekularen Verteilungskurve werden die fraktionierte Fällung aus verdünnten Lösungen, die fraktionierte Lösung des auf dünne Schichten aufgebrachten Polyäthylenes sowie die Verteilungsfaktionierung angewandt, bei welcher eine Aufteilung des Polymeren nach dem Polymerisationsgrad durch die verschiedene Löslichkeit in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln geschieht. Vergleichende Untersuchungen ergaben, daß sich nicht nur mit der theoretisch einwandfreien Verteilungsfaktionierung, sondern auch mit den beiden anderen Methoden richtige und untereinander übereinstimmende Verteilungskurven ergeben, sofern die fraktionierte Fällung oder Lösung bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Polyäthylen oder darüber ausgeführt wird.

Das Fraktionierverfahren von Desreux, bei welchem das Polyäthylen auf Diatomeen-Erde als Trägermaterial aufgebracht ist und mit Gemischen eines guten (Paraxylol) und eines schlechten (Äthylglykol) Lösungsmitteln von steigendem Lösevermögen extrahiert wird, ist für die präparative Herstellung von 10 bis 15 Fraktionen besonders geeignet. Die  $[\eta]$ -Werte der Fraktionen liegen zwischen 0,1 und 2,5. In kleinen Mengen werden auch noch niedermolekulare Anteile ( $[\eta] < 0,05$ ) sowie hochmolekulare Anteile ( $[\eta] = 6$ ) erhalten. In diesem Bereich läßt sich ein Abbau des Poly-

äthylen durch Zusatz von Stabilisatoren (2,6-Ditertiärbutyl-p-kresol) verhindern.

Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der mit Polyäthylen beschichteten Diatomeen-Erde wird der Nachweis erbracht, daß die mittlere Schichtdicke des Polymer-Films nur ca. 200 Å beträgt und somit eine wichtige Voraussetzung für die schnelle Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Lösungsmittelgemisch und dem geschmolzenen Polymer-Film erfüllt ist.

Die Trennwirkung der Fraktionierungsmethode wurde durch die Reaktionierung einzelner Fraktionen sowie von Mischungen zweier Fraktionen geprüft. Fraktionierversuche an Niederdruck- und Hochdruck-Polyäthylenen verschiedener Herkunft ergaben, daß sich die molekularen Verteilungskurven von Polyäthylenen, das nach dem Ziegler- und dem Marlex-Verfahren hergestellt wurde, im Wahrscheinlichkeitsnetz nach Weßlau mit guter Annäherung als gerade Linien darstellen lassen. Hochdruck-Polyäthylene, für die wegen der Unsicherheit in der Berechnung des Molekulargewichts an Stelle der molekularen Verteilungskurve zweckmäßiger die  $[\eta]$ -Verteilungskurve gewählt wird, ergeben in dieser Darstellung leicht nach oben gekrümmte Kurven. Dieser Kurvencharakter ist auf Grund reaktionskinetischer Betrachtungen von Beasley über das Hochdruckverfahren zu erwarten. Die Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz ermöglicht es, Mischungen von Polyäthylenen auf Grund der  $[\eta]$ -Verteilungskurve zu erkennen. Schnell hat IR-spektroskopisch die Molekulär-Struktur der Fraktionen bestimmt.

H. JANESCHITZ-KRIEGL, Delft: Die Messung der Strömungsdoppelbrechung mit Hilfe eines neuen Apparates.

Die theoretischen Grundlagen des verwendeten Apparates wurden bereits veröffentlicht<sup>22)</sup>. Mit seiner Hilfe kann man außerordentlich verlässliche Messungen an verdünnten makromolekularen Lösungen ausführen. Da in dem verwendeten optischen System keinerlei systematische Störeffekte auftreten, war es möglich, die Methode zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen wesentlich besser auszuarbeiten. So kann der Auslöschungswinkel (als Funktion des Strömungsgradienten) auf wenige Zehntelgrade genau ermittelt werden. Dies gelingt auch bei sehr kleinen Doppelbrechungseffekten der Größenordnung  $\Delta n = 10^{-8}$ . Im einzelnen wurde über Messungen an Lösungen von Polystyrol und von Nitrocellulose berichtet. Besonders wichtig ist die Bestimmung der Anfangssteigung der Auslöschungswinkelkurve beim Strömungsgradienten Null. Im Gegensatz zu anderen Befunden zeigte es sich, daß die genannte Anfangssteigung bei verdünnten Lösungen eine lineare Funktion der Konzentration der Lösung ist. Daher kann der Wert für die Anfangssteigung bei unendlicher Verdünnung durch lineare Extrapolation erhalten werden.

Der Vergleich der so ermittelten Anfangssteigung mit der Viscositätszahl ergibt Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen (B. H. Zimm<sup>23)</sup>, R. Cerf<sup>24)</sup>). Die Interpretation der Ergebnisse stimmt mit der allgemeinen Auffassung überein, daß die Moleküle der Nitrocellulose steif, die Moleküle des Polystyrols relativ weich sind.

G. HENRICI-OLIVÉ, Zürich: Einwirkung des „toten“ Polymeren auf die Styrol-Polymerisation.

Die fertigen Polymermoleküle, die bei der radikalischen Polymerisation von Styrol entstehen, greifen in zweifacher Hinsicht chemisch in den Reaktionsmechanismus ein.

Eine Reaktion dieser sog. „toten“ Polystyrol-Moleküle ist die Kettenübertragung am Polymeren, die zu verzweigten Molekülen führt. Bei dem Versuch, diese Reaktion quantitativ durch Bestimmung der Übertragungskonstante zu erfassen (Zusatz niedriger Polymerfraktionen zum Ausgangsmonomeren, Auswertung nach Gleichung für niedermolekulare Regler<sup>25)</sup>), erwies es sich als notwendig, mit nicht stabilisiertem Styrol zu arbeiten, da der Inhibitor offenbar nicht völlig entfernt werden kann, und Anlaß zu wesentlich zu hohen Übertragungskonstanten ist. Ferner zeigte es sich, daß in den meisten Fällen durch Zusatz des niedermolekularen Polystyrols ( $\alpha$ -Polymeres) die Geschwindigkeit der Polymerisation ( $\beta$ -Polymerisation) erhöht wurde. Nur  $\alpha$ -Präparate, die ohne Zusatz von Lösungsmittel, und solche, die bei hoher Temperatur ( $130$ – $140^\circ\text{C}$ ) hergestellt wurden, veränderten die Geschwindigkeit nicht. Mit Hilfe dieser wurde die Übertragungskonstante des Polystyrols zu  $C_{\text{poly}} = 1,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$  bei  $50^\circ\text{C}$  bestimmt.

Die Beschleunigung der  $\beta$ -Polymerisation stellt ein weiteres Eingreifen des zugesetzten  $\alpha$ -Polymeren in den Polymerisationsmechanismus dar. Die Veränderung der Geschwindigkeit ist durch häufiges Umfallen nicht zu entfernen; sie ist gut reproduzierbar

<sup>22)</sup> H. Janeschitz-Kriegl, J. Polymer Sci. 23, 181 [1957], vierter Abschnitt; Physica 22, 1197 [1956].

<sup>23)</sup> B. H. Zimm, J. chem. Physics 24, 269 [1956].

<sup>24)</sup> R. Cerf, J. Polymer Sci. 23, 125 [1957].

<sup>25)</sup> J. Polymer Sci. 17, 45 [1955].

und steht in stöchiometrischem Zusammenhang mit dem  $\alpha$ -Polymeren. Da der Polymerisationsgrad  $P_\beta$  gleichzeitig um prozentual denselben Betrag herabgesetzt wird, muß angenommen werden, daß eine Erhöhung der Startgeschwindigkeit vorliegt. Die Initiatorwirkung des  $\alpha$ -Polymeren kann formal mit derjenigen des Azo-isobuttersäurenitrits verglichen werden. Es wurde ein Faktor  $q$  definiert und berechnet, der den Bruchteil der Initiatorwirksamkeit bezogen auf Azo-isobutyronitrit angibt. Dieser erwies sich als unabhängig von  $P_\alpha$ , vom Lösungsmittel und, zwischen 50 und 100 °C, von der Herstellungstemperatur des  $\alpha$ -Polymeren, nimmt jedoch mit abnehmender Monomerkonzentration zu. Bei  $[M]_0 = 100$  g/l hat er den Zahlenwert  $q = 2,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-2}$ . Danach haben ca. 40 Mol Polymer dieselbe Startwirkung wie 1 Mol Azo-isobutyronitrit.  $\alpha$ -Polymere, die mit verschiedenen radikalischen Initiatoren hergestellt wurden, unterscheiden sich nicht, hingegen zeigen ionisch polymerisierte Präparate keine Startwirkung. Das scheint darauf hinzzuweisen, daß eine bei dem radikalischen Kettenabbruch entstehende Gruppierung für den Effekt verantwortlich ist.

Die Beschleunigung durch das Polymere könnte eventuell auf die Polymerisationskinetik des Styrols, besonders bei hohen Umsätzen, einen Einfluß haben.

G. V. SCHULZ und A. HORBACH, Mainz: Reibungsverhalten und innere Beweglichkeit der Polycarbonat-Molekeln.

Die Viscositätszahl von Polycarbonaten<sup>26)</sup> und ebenso der Fadenendenabstand ihrer Moleküle in Lösung sind wesentlich höher als bei Polymeren, die aus einer substituierten Paraffinkette bestehen (z. B. Vinyl-Polymeren). So hat Polycarbonat vom Molekulargewicht 200000 den gleichen Knäudeldurchmesser wie Polymethylmethacrylat vom Molekulargewicht 1000000.

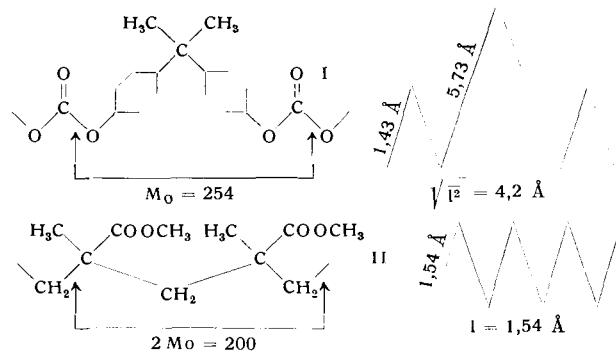
Der Knäudeldurchmesser einer unverzweigten Fadenmoleköl wird durch folgende Einflüsse bestimmt:

1. Mittlere Länge der Kettenheiten  $l$  bzw.  $\sqrt{l^2}$  (im einfachsten Fall der C-C-Abstand);
2. Valenzwinkel ( $180^\circ - \vartheta$ );
3. Behinderung der freien Drehbarkeit;
4. Quellende Wirkung des Lösungsmittels.

Die Einflüsse (1) und (2) werden durch die Formel von Eyring erfaßt, nach welcher bei unbehindeter Drehbarkeit für den mittleren Fadenendenabstand  $h_0^2 = \frac{1}{2}N \frac{l^2 + \cos \vartheta}{l - \cos \vartheta}$  gilt ( $N$  = Zahl der Kettenglieder). Durch (3) wird der Knäuel aufgeweitet und ebenso durch (4), wenn der osmotische Druck einen positiven 2. Virialkoeffizienten ( $B$ ) hat. Diesen Einfluß des Lösungsmittels kann man nach einer Gleichung von Zimm-Stockmayer-Fixman ausschalten und erhält dann den Fadenendenabstand  $\sqrt{h_0^2}$  im indifferenten Lösungsmittel.

Man findet stets  $h_0^2 > h_1^2$ ; es liegt also eine Behinderung der freien Drehbarkeit vor. Eine anschauliche Deutung dieses Effektes ergibt sich, wenn man die Fadenmoleköl durch eine Modellkette gleicher Zahl und Länge der Kettenglieder ersetzt, die um einen bestimmten Teil des Bogens von  $360^\circ$  frei drehbar sind, während der Rest des Bogens gesperrt ist. Die Durchrechnung der Versuchsergebnisse an Polycarbonat (I) und Polymethylmethacrylat (II) ergibt, daß der freie Winkel bei I größer ist als bei II ( $195^\circ$  bzw.  $165^\circ$ ), daß die scheinbar größere Steifheit des Fadens also allein durch die größere mittlere Länge der Kettenglieder bedingt ist.

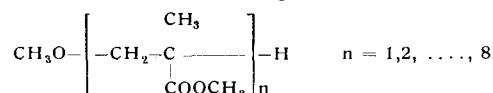
<sup>26)</sup> Vgl. H. Schnell, diese Ztschr. 68, 633 [1956].



G. SCHREYER und TH. VÖLKER, Darmstadt: Die alkalische Verseifung von anionischen Oligomeren des Methacrylsäuremethylesters.

Bekanntlich ist Polymethacrylsäure-methylester unter üblichen Bedingungen alkalisch nicht verseifbar<sup>27)</sup>. Als Ursache wird die Bindung der Ester-Gruppen an quartäre Kohlenstoffatome, also sterische Hinderung, angegeben. Demgegenüber ist aus der Chemie der Niedrigmolekularen bekannt, daß auch Verbindungen mit Ester-Gruppen an quartären C-Atomen, wenn auch mit herabgesetzter Geschwindigkeit, verseifbar sind, z. B. die Ester der Pivalinsäure.

Um den Einfluß der Molekölgröße auf den Verseifungsablauf zu ermitteln, wurden anionische Oligomere des Methacrylsäureesters in äthanolischer bzw. methanolischer KOH verseift. Diese Verbindungen weisen regelmäßigen 1.2-1.2-Aufbau auf und sind nach Th. Völker und A. Neumann<sup>28)</sup> mit beliebigem Polymerisationsgrad darstellbar. Bei der Umsetzung von Methacrylsäure-methylester mit Methanol in Gegenwart von Natriummethylat erhält man je nach Wahl der Molverhältnisse Oligomere der Formel



Aus der kinetischen Untersuchung ihres Verseifungsablaufes wurde gefolgt: Die am endständigen tert. C-Atom gebundenen Ester-Gruppen verseifen unabhängig vom Polymerisationsgrad  $n$  bei sonst gleichen Bedingungen mit relativ hoher, konstanter Geschwindigkeit  $k_1$ . Von den restlichen, an quartären C-Atomen gebundenen Ester-Gruppen verseift lediglich nur eine mit eben noch messbarer Geschwindigkeit  $k_2$ .  $k_1$  und  $k_2$  unterscheiden sich etwa um eine Größenordnung. Alle übrigen Ester-Gruppen sind unter üblichen Bedingungen unverseifbar. Zwischen Polymerisationsgrad  $n$  und Verseifungsgrad  $K$  besteht die einfache Beziehung  $K = \frac{1}{n}$ .

Da sich die untersuchten Oligomeren vom Polymethacrylsäuremethylester in der Kette nicht, vom radikalisch polymerisierten Methacrylsäuremethylester lediglich teilweise in der Endgruppe unterscheiden, gelten diese Ergebnisse in erster Näherung auch für das Hochpolymere selbst.

<sup>27)</sup> R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe, 3. Aufl., Akadem. Verlagsges., Leipzig 1956, Bd. II, S. 121.

<sup>28)</sup> Röhm & Haas G.m.b.H., Darmstadt; DBP.-Anm. R 18361 IVb/12 o – Auslegeschrift 1016254.

## Kristallchemie und Strukturanalyse

Symposium des Fachverbandes Kristallforschung der Chemischen Gesellschaft in der DDR

26. bis 27. März 1958 in Berlin

Aus den Vorträgen:

F. HANIC, Freiburg: Zur Struktur der tetraedrischen Ionen.

Zur Berechnung des Doppelbindungsanteils  $N$  in Verbindungen mit tetraedrischen  $[\text{MO}_4]^{n-}$ -Baugruppen wird die Formel

$$N = 1 + \frac{r_{\text{M}-\text{O}} - r_{\text{M}'-\text{O}'}}{r_{\text{M}-\text{O}} + r_{\text{M}'-\text{O}'}}$$

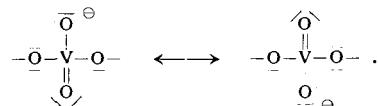
angegeben. Dabei errechnet sich der Abstand  $\text{M}-\text{O}$  bei Einfachbindung aus  $r_{\text{M}-\text{O}} = 2 \sqrt{r_{\text{Me}} r_{\text{Oe}} - \beta_e X_{\text{M}} X_{\text{O}}}$ , der Abstand  $\text{M}-\text{O}$  für Doppelbindung aus

$$r_{\text{M}-\text{O}} = 2 \sqrt{r_{\text{Md}} r_{\text{Od}} - \beta_d X_{\text{M}} X_{\text{O}}}$$

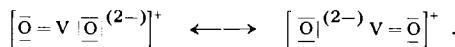
In diesen Formeln sind  $r_{\text{M}-\text{O}'}$  der aus der Kristallstrukturbestimmung experimentell erhaltene Abstand zwischen  $\text{M}$  und  $\text{O}'$ ,

$r_{\text{Me}}$  ( $r_{\text{Md}}$ ) und  $r_{\text{Oe}}$  ( $r_{\text{Od}}$ ) die tetraedrischen kovalenten Radien für Einfachbindung (Doppelbindung) nach Pauling und  $\beta_e = 0,030$  bzw.  $\beta_d = 0,053$  zwei empirische Konstanten.

Die Bestimmung der Kristallstruktur des  $\text{KVO}_3$  ergab kettenförmige Anionen mit  $\text{V}-\text{O} = 1,67 \text{ \AA}$  für die nur einem Tetraeder angehörende Sauerstoffatome,  $\text{V}-\text{O} = 1,80 \text{ \AA}$  für die Brücken-Sauerstoffatome. Die Formeln ergeben  $r_{\text{V}-\text{O}} = 1,77 \text{ \AA}$  für die Einfachbindung und  $r_{\text{V}-\text{O}'} = 1,57 \text{ \AA}$  für die Doppelbindung; aus  $r_{\text{V}-\text{O}'} = 1,67 \text{ \AA}$  ergibt sich für den Doppelbindungsanteil  $N = 1,5$ . Das bedeutet Mesomerie zwischen den Formen



Dagegen ergibt sich für die Vanadyl-Ionen  $[\text{VO}_2]^+$  im  $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Mesomerie zwischen



*H. F. W. TAYLOR*, Aberdeen: *The use of thermal transformations as an aid in the determination of silicate structures.*

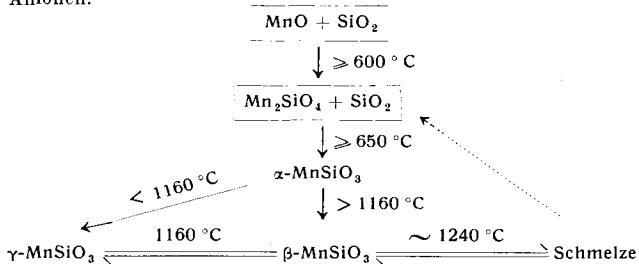
Eine Reihe wasserhaltiger Silicate erleiden bei der thermischen Entwässerung orientierte Umwandlungen, die durch Röntgen- oder Elektronenbeugungsaufnahmen von Einkristallen untersucht werden können. Als Beispiele wurde die Entwässerung bei 700 bis 800 °C von Xonolith,  $\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , zu  $\beta\text{-CaSiO}_3$  und von Foshagtit,  $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ , zu  $\beta\text{-CaSiO}_3$  und  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  beschrieben. Für die Xonolith-Entwässerung sind die Kristallstrukturen von Ausgangs- und Endprodukt bekannt, so daß ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden konnte, bei dem in Bezug auf den Ausgangskristall orientierte  $\beta\text{-CaSiO}_3$ -Keime gebildet werden. Hierzu sind im wesentlichen nur Verschiebungen von Silicium-Atomen in einem nahezu unverändert bleibenden Calcium-Sauerstoff-Gitter notwendig.

Die Struktur des Foshagits war bisher unbekannt. Unter der Annahme, daß der Entwässerungsmechanismus demjenigen des Xonoliths ähnlich ist, wurde für den Foshagtit eine Struktur vorgeschlagen, welche  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ -Ionen und Dreierketten enthält, welche denjenigen im Wollastonit  $\beta\text{-CaSiO}_3$  sehr ähnlich sind. Dieser Vorschlag wird durch Vergleich der beobachteten mit den berechneten Intensitäten der  $\text{h}\bar{\text{o}}\text{l}$ -Reflexe gestützt.

*F. LIEBAU*, Berlin: *Thermische und röntgenographische Untersuchungen des Systems  $\text{MnSiO}_3 - \text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ .*

Bisher war vom  $\text{MnSiO}_3$  nur die Tieftemperaturform  $\gamma$  bekannt, welche Rhodonit-Struktur (Fünferketten) besitzt. Sie geht bei 1160 °C reversibel in  $\beta\text{-MnSiO}_3$  über, das mit Bustamit  $\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$  (Dreierketten) isotyp ist. Die  $\beta$ -Form entsteht manchmal auch durch Tempern von  $\text{MnSiO}_3$ -Glas zwischen 650 ° und 800 °C. DTA-Kurven ergaben einen — sehr wahrscheinlich inkongruenten — Schmelzpunkt des  $\beta\text{-MnSiO}_3$  von etwa 1240 °C.

Eine dritte Modifikation,  $\alpha\text{-MnSiO}_3$ , entsteht aus  $\text{MnCO}_3 + \text{SiO}_2$  bei etwa 650 °C und ist bei allen Temperaturen metastabil. Sie gibt ein dem Pseudowollastonit,  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ , ähnliches Pulverdiagramm und enthält wahrscheinlich ringförmige  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ -Anionen.



$\gamma\text{-MnSiO}_3$  kann bis zu 20 Mol-%  $\text{CaSiO}_3$  lösen, wodurch die Temperatur der  $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung erniedrigt wird. Die Existenzbereiche der  $\beta$ - und der  $\alpha$ -Phase erstrecken sich dagegen über das gesamte System  $\text{MnSiO}_3 - \text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ .

*N. W. BELOW*, Moskau: 1. *Zur Struktur des Amblygonit  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$  und ihre Beziehungen zu der Struktur des Titanit  $\text{CaTiSiO}_5$ .*

Die Struktur des Amblygonit  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$  wurde durch Vergleich mit Titanit (Sphen)  $\text{CaTiSiO}_5$  bestimmt. An die Stelle der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bzw.  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder im Titanit treten  $\text{PO}_4$ -Tetraeder bzw.  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ ). Das relativ kleine  $\text{Li}^{+}$ -Ion ( $r_{\text{Li}^{+}} = 0,78 \text{ \AA}$ ) kann jedoch nicht das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}$ ) in dem  $\text{CaO}_7$ -Polyeder ersetzen. Es ist vielmehr statistisch auf die beiden Hälften einer dreiseitigen Bipyramide verteilt, wodurch sich eine verzerrt tetraedrische Koordination des Lithiums ergibt.

2. *Eine charakteristische Besonderheit von Orthosilicaten und Inselsilicaten.*

Viele Silicate enthalten wechselnde Mengen Wasser, das in den Formeln im allgemeinen nicht mit angegeben wird. Seit einigen Jahren wird die Existenz von tetraedrischen  $(\text{OH})_4^-$ -Gruppen

diskutiert, die im Kristallgitter an die Stelle von  $\text{SiO}_4^{4-}$ - bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern treten können. So sind z. B. die Granate (nach Flint 1941, Pabst 1942, Hutton 1943) als Mischkristalle zwischen  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  und  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  aufzufassen. In den russischen Granaten sind bis zu  $1/3$ , in den neuseeländischen sogar bis zu  $2/3$  der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder durch  $(\text{OH})_4^-$ -Gruppen ersetzt. Analoge Verhältnisse finden sich in Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  und Zirfesit  $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  (C. Frondel 1953) sowie im Coffinit  $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  (Thompson und Weeks 1954, Stief und Mitarbeiter 1956).

*K. H. JOST*, Berlin: *Zur Struktur des Kurrolschen Silbersalzes.*

Es wurde über die bisherigen Ergebnisse einer Kristallstrukturbestimmung des Kurrolschen Silbersalzes  $\text{AgPO}_3$  berichtet. Es kristallisiert monoklin mit  $a = 11,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,1 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93^\circ$  und 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Raumgruppe ist  $\text{P} 2_1/m$ . Die Struktur enthält spiraling gewundene Viererketten parallel der  $b$ -Achse. Infolge der vorhandenen Symmetriezentren haben benachbarte Ketten entgegengesetzten Drehungssinn. Das Kurrolsche Silbersalz ist also ein echtes Polyphosphat und kein Metaphosphat.

*K. LUKASZEWICZ*, Breslau: *Die Kristallstruktur einiger Strontium- und Bariumtitlanate.*

Im System  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$  existieren die Verbindungen  $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$  und  $\text{BaO}\cdot 4\text{TiO}_2$ . Die Struktur der letzteren enthält Ketten von  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern, die denen in  $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$  ähnlich sind. Im System  $\text{SrO}-\text{TiO}_2$  wurden die Strukturen von  $3\text{SrO}\cdot 2\text{TiO}_2$  und  $\alpha\text{-}2\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$  untersucht und mit der des  $\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$  verglichen:

$\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$	$a = 3,90 \text{ \AA}$	kubisch
$\alpha\text{-}2\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$	$a = 3,889 \text{ \AA}$	$c = 12,60 \text{ \AA}$ tetragonal
$3\text{SrO}\cdot 2\text{TiO}_2$	$a = 3,899 \text{ \AA}$	$c = 20,40 \text{ \AA}$ tetragonal

In diesen Strukturen sind  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. So werden aus den Oktaedern Einfachketten, Doppelketten, Doppelschichten und Raumnetze gebildet.

*M. A. PORAI-KOSCHITZ*, Moskau: *Zur Stereochemie von Komplexverbindungen des 2-wertigen Ni und Co.*

Es wurden die Strukturen vieler Ni- und Co-Komplexverbindungen untersucht und verglichen. Bei den ersten wurde oktaedrische Anordnung der Liganden um das Nickel-Atom gefunden. In Komplexen  $\text{Ni}_2\text{Y}_3$  liegen isolierte Oktaeder vor, in  $\text{NiX}_2\text{Y}_3$ -Komplexen sind die Oktaeder über gemeinsame Ecken, in  $\text{NiX}_2\text{Y}_2$  über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Es wurde nie tetraedrische Koordination der Liganden um das Nickel-atom beobachtet. Im Gegensatz dazu fand man bei den Kobalt-Komplexverbindungen sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Anordnung.

*F. HANIC*, Preßburg: *Strukturprobleme der Komplexverbindungen des 2-wertigen Kupfers.*

Es wurden die Kristallstrukturen von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bestimmt. Sie sind kubisch mit  $a = 3,907 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 4,068 \text{ \AA}$ . Im Diamin-kupfer-dibromid ist Cu oktaedrisch von 4 Br-Ionen im Abstand 2,876  $\text{\AA}$  und von 2  $\text{NH}_3$  im Abstand 2,034  $\text{\AA}$  umgeben. Diese Verbindungen sind isotyp mit den Quecksilber-Verbindungen  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und nahe verwandt mit  $[\text{CuBr}_4(\text{NH}_3)_2](\text{NH}_4)_2$ . Die Strukturbestimmung des Kupfersalicylat-hydrats  $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ergab nahezu planare zentrosymmetrische Moleküle. In dieser Verbindung ist das Cu verzerrt oktaedrisch von 6 Sauerstoff-Atomen umgeben: je ein O der beiden Carboxyl-Gruppen (im Abstand 1,78  $\text{\AA}$ ), zwei  $\text{H}_2\text{O}$  (1,95  $\text{\AA}$ ) und zwei  $\text{H}_2\text{O}$  (2,89  $\text{\AA}$ ).

*E. HÖHNE*, Berlin: *Zur Koordination des Kupfers in Sulfiden.*

Vortr. zeigte, daß Kupfer in den Sulfiden meist tetraedrisch von 4 Schwefel-Atomen umgeben ist, manchmal jedoch auch inmitten eines Dreiecks von S-Atomen liegt. Dabei können diese beiden Cu-S-Koordinationspolyeder nebeneinander in der gleichen Kristallstruktur vorkommen. Für den Neodigenit  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  wurde von Donnay und Mitarbeitern oktaedrische Koordination von Cu und S angegeben, was jedoch zweifelhaft zu sein scheint. [VB 26]