

dessen, daß hier $b = 0,66$ ist, wie es die für Cellulosenitrat geltende Dichtefunktion $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-1}$ erwarten läßt. Es ist bemerkenswert, daß selbst ein so relativ steifes Kettenmolekül, wie das des Cellulosenitrats, Knäuel bildet, die sich in Lösung wie geschlossene Gelpartikelchen verhalten.

$[\eta] \sim M^2$ wurde bereits bei Polyelektrolyten beobachtet und als Beweis für maximale Streckung des Fadenmoleküls angesehen (W. Kuhn). Das Diagramm zeigt, daß für diesen Fall $\sqrt{h^2} \sim M^{1,0}$ und $[s] = \text{Konst.}$ ist. Hier würden Teilchen mit $\bar{\rho} \sim M^{-2}$ das gleiche Verhalten zeigen wie frei durchspülte Knäuel oder maximal gestreckte Ketten, so daß hier auch die Grenze einer sinnvollen Anwendung des Diagramms erreicht ist.

Zusammenfassung

Die optisch gemessene Länge eines Fadenmolekülknauels $\sqrt{h^2}_{\text{opt}}$ ist meist erheblich größer als der Durchmesser der äquivalenten Kugel, berechnet aus $[\eta]$ oder $[s]$ ($\sqrt{h^2}_{\text{opt}}/d_{\text{äqu}} > 1$). Durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit von zylindrischen Modellkörpern mit steigender Länge h wurde gezeigt, daß das Verhältnis $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ den Wert 1 umso mehr überschreitet, je größer das Achsenverhältnis der Zylinder ist, und daß man dagegen bei durchspülten Knäueln $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -Werte erhält, die erheblich kleiner als 1 sind. Daraus folgt, daß die Knäuel linear makromolekularer Stoffe mit $\sqrt{h^2}/d_{\text{äqu(s)}} > 1$ undurchspült sind (Gelknäuel). In Analogie zu den Verhältnissen bei zylindrischen oder ellipsoidförmigen Modellkörpern kann man die Größe des Quotienten $\sqrt{h^2}/d_{\text{äqu(s)}}$ als relatives Maß für die Abweichung der Knäuel von der Kugelgestalt auffassen. Mit Hilfe der $h/d_{\text{äqu(sed)}}$ -q-Funktion ist es möglich, den Absolutwert des Knäuelachsenverhältnisses abzuschätzen. Man erhält für Polymethacrylsäure-methylester Werte zwischen 4:1 und 7:1.

Die Annahme undurchspülter Knäuel ist geeignet, auch die Änderung der Größen $[\eta]$, $[s]$, $\sqrt{h^2}$ und $[D]$ mit dem Molekulargewicht zu erklären, wenn man $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$ als Folge einer Änderung der mittleren Knäeldichte gemäß $\bar{\rho}_{\text{Knäuel}} = \text{Konst.} \cdot M^{-a}$ auffaßt, entsprechend dem Einsteinschen Gesetz $[\eta] = \text{Konst.} \cdot \frac{1}{p}$. Es wird gezeigt, daß sich für Gelknäuel, deren Dichte mit M^{-a} abnimmt, folgende Funktionen aus den Kugelgesetzen ableiten lassen: $[\eta] = \text{Konst.} \cdot M^a$, $[s] = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{2-a}{3}}$ und $\sqrt{h^2} = \text{Konst.} \cdot M^{\frac{1+a}{3}}$. Am Beispiel von Polymethacrylsäure-methylester und Cellulosenitrat wird die Gültigkeit dieser für geschlossene Knäuel abgeleiteten Exponentenfunktionen erläutert.

Eingegangen am 15. November 1958 [A 923]

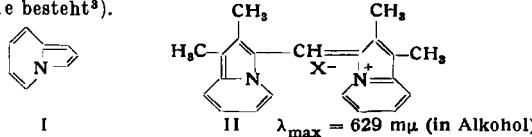
Zuschriften

Polymethin-Farbstoffe der Azulen-Reihe

Von Prof. Dr. F. N. STEPANOW
und Dipl.-Ing. N. A. ALDANOWA

Forschungsinstitut für Zwischenprodukte und Farbstoffe, Moskau

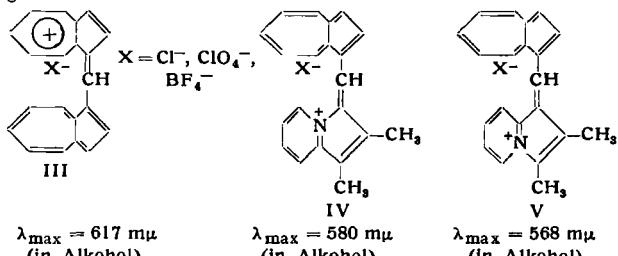
K. Hafner¹⁾ berichtete über die Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe. Im Laufe des Studiums der Indolizin-Reaktionen (I) und auch der Bildung von Polymethin-Farbstoffen des Typs II²⁾, sind wir zu dem Schluß gekommen, daß in der Struktur der Azulen- und Indolizin-Ringe eine weitgehende Analogie besteht³⁾.



Es erschien deshalb interessant die gemeinsamen Eigenschaften der Verbindungen an der Gewinnung von Farbstoffen des Typs II aus Azulen, zu überprüfen. Das ist auch gelungen durch eine Kondensation von Azulen mit Orthoameisensäureester in saurem Medium. Über derart gewonnene Salze von Farbstoffbasen, welche keine Heteroatome besitzen (III), berichteten wir am 8. April 1958 in einer der Wissenschaftssakademie der UdSSR in Moskau zusammenberufenen Tagung über „Die Probleme der aromatischen Beschaffenheit und neue carbocyclische aromatische Systeme“.

Derselbe Farbstoff (in Form eines Chlorids) wurde von uns später aus Azulen-1-aldehyd wie bereits beschrieben¹⁾, nur ohne POCl_3 , gewonnen.

Analog haben wir gemischte Farbstoffe (IV und V) aus Azulen-1-aldehyd und Indolizin mit unsubstituierten Stellungen 1 und 3 gewonnen.



Die Lage der Doppelbindungen im Farbstoff III, welcher von Hafner als Formel II angeführt ist und eine chromophore Polymethin-Kette aus nur 3 Kohlenstoffatomen besitzt, kann die verhältnismäßig tiefe Färbung dieser Verbindung nicht erklären.

In Verbindungen solcher Art, darunter auch in Immoniumsalzen (I), ist eine Doppelbindung zwischen dem 1. und 9. Kohlenstoffatom überhaupt kaum möglich.

Wir hoffen, daß unsere Versuche auf dem Gebiet der Gewinnung von Polymethin-Farbstoffen der Azulen-Reihe, welche einzig das Ziel der Klärung von Strukturanalogenen und der damit verbundenen Farbtheorie bewecken, nicht als Eindringen in ein reserviertes Forschungsgebiet⁴⁾ angesehen werden.

Eingegangen am 21. Oktober 1958 [Z 716]

¹⁾ Diese Ztschr. 70, 413 [1958]. — ²⁾ F. N. Stepanow u. L. I. Lukaschina, J. allgem. Chem. (russ.), im Druck. — ³⁾ Indirekte Andeutungen über eine solche Analogie sind in dem Artikel von W. Baker: „The development of the concept of aromaticity“ im Sammelwerk „Perspectives in organic chemistry“ von A. Todd, Interscience Publishers, Inc., New York, London, 1956, gemacht; vgl. die Formeln (LVI) und (LXXI). — ⁴⁾ K. Ziegler u. K. Hafner, diese Ztschr. 67, 301 [1955].

Über die Polymerisation des Äthylen mit oxydischen Katalysatoren in Abwesenheit von Lösungsmitteln

Von Doz. Dipl.-Ing. R. MIHAILE, Dr. I. CHICOS
und Dipl.-Ing. P. CORLAȚEANU
Forschungsinstitut für Chemie, Bukarest

Wir haben uns u. a. mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisation von Äthylen mit oxydischen Katalysatoren befaßt¹⁾. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 1 und 2. Danach steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit überraschenderweise mit dem Molgewicht des Lösungsmittels und ferner mit dem Partialdruck des Äthylen.

Abb. 1
Absorptionsgeschwindigkeit
von C_2H_4
in Abhängigkeit
vom Molekulargewicht
des paraffinischen
Lösungsmittels
NB: Normalbenzin
($K_p = 70-80^\circ\text{C}$)
als Lösungsmittel

