

Freiheit gesetzt, wobei etwas Platin als Lösungsmittel für das schmelzende Metall dient. Anschließend wird das Spektrum der Gase ebenfalls in einer Bogenentladung beobachtet.

H. J. Eichhoff (Mainz) und N. W. H. Addink (Eindhoven) haben die von Addink angegebenen Eichfaktoren für dessen Verfahren mit vollständiger Verdampfung auf verschiedene verbreitete Prismen- und Gitter-Spektrographen übertragen. Bei Gittergeräten hängt der Übertragungsfaktor nicht nur von der Dispersion ab, sondern sehr stark von der durch die Vorzugsrichtung des Gitters bestimmten Durchlässigkeit des Spektrographen.

In einem Bericht von G. Croall und Mitarbeitern (Wolverhampton) über Stahlanalysen mit dem „Quantovac“ wurde gesagt, daß größte Sorgfalt nötig ist, um porelose, dichte Proben herzustellen. Es wird vermutet, daß Luftanschläge aus den Poren die Anregungsbedingungen in der Argon-Atmosphäre verändern und dadurch Fehlanalysen verursachen können.

In mehreren Vorträgen über Flammenspektrometrie wurde die Frage erörtert, wie die Linienintensität eines Elementes in der Flamme von der Anwesenheit anderer Elemente oder von Verbunden beeinflußt wird. J. Debras-Guedon (Paris) wies darauf hin, daß ein Zusatz von Oxin bei der Analyse der Lösungen von Silicaten solche Störungen unterdrückt. K. H. Neeb (Erlangen) hat Spuren von Na in Al-Metall bis herab zu 0,01 ppm flammenspektrometrisch bestimmt, indem das Al durch Zusatz von Äthylbromid zur Lösung in eine flüchtige Verbindung übergeführt wird, die im Vakuum abdestilliert werden kann. Dadurch wird das Na angereichert, gleichzeitig ist die Störung der Na-Linien durch Al beseitigt.

Anreicherung durch Destillation behandelte auch E. Schroll (Wien). Mit dem Kohleöfchen von Ahrens wurden Schwefelkiese, Graphite usw. auf Spuren leichtflüchtiger Elemente qualitativ und quantitativ untersucht. Wie in den älteren Arbeiten von Preuss und von Ahrens wurden Nachweisgrenzen von einigen  $10^{-8}$  erreicht. Selen konnte direkt bis zu  $10^{-6}$  (1 ppm) nachgewiesen werden. Bor-Spuren in Graphit wurden durch fluor-haltige Zusätze schnell verdampft, so daß noch 0,001 ppm nachgewiesen werden konnten.

Über neue methodische Möglichkeiten zur Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Titan und Zirkon berichtete J. Romand (Bellevue). Zur Verdampfung und Anregung wurde ein Funke im Vakuum benutzt, als Nachweislinsen solche der vier- und fünffach ionisierten Atome (z. B. OVI 1032 Å, NV 1239/43 Å). Die Nachweisgrenze wurde mit 50 ppm angegeben. Im gleichen Laboratorium hat man versucht, die Methode auch auf die Elemente Ge, As, Se, Br, Sn, Sb und Te auszudehnen. Hierüber sprach G. Ballotet (Bellevue). Die empfindlichsten Linien sind dabei die Resonanzlinien der Ionen, die nur noch ein oder zwei Elektronen in der äußeren Schale haben.

Ch. H. Corliss (Washington) berichtete über eine im Bureau of Standards (Meggers, Scribner) seit vielen Jahren laufende Arbeit an neuen Tabellen der stärksten Spektrallinien von 70 Elementen (30000 Linien). Alle Spektren sind unter gleichen Bedingungen im Lichtbogen aufgenommen, wobei die Elemente im Verhältnis 1:1000 in Kupfer verdünnt wurden. Die Tabellen werden Strahlungsstärken im Energiemaß und relative Oszillatorenstärken bringen.

Über Linienintensitäten im Kohlebogen sprachen L. Pszonicki (Warschau) und V. Vukanović (Belgrad/Dortmund). Beide stellten übereinstimmend fest, daß die Verstärkung der Analysenlinien bei der sogenannten „Trägerdestillation“ (z. B. Zusatz von Gallium-Oxyd bei der Uran-Analyse) mit der Verdampfung nichts zu tun hat, sondern mit der Anregung in der Bogensäule. V. Vukanović konnte darüber hinaus zeigen, daß die Änderung der Linienintensität beim Zusatz leichtionisierbarer Elemente ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) im wesentlichen auf der Änderung des Elektronendrucks in der Säule beruht, viel weniger aber auf einer Änderung der Temperatur.

G. Richter (Dortmund) hat die Verdampfung verschiedener Metalle durch Funkenentladungen in Argon untersucht. Die verdampfte Menge hängt im wesentlichen von der durch die Entladung geflossenen Ladung ab; beim Vergleich verschiedener Metalle zeigt sich ein Zusammenhang mit der spezifischen Verdampfungsenthalpie.

W. Hagenah und K. Laqua (Dortmund) sprachen über Untersuchungen der Anregung in Funken. Hierzu wurde ein leistungsschwerer Funkenerzeuger gebaut, bei dem der Funkenstrom (bis 450 A) während des Ablaufs der einzelnen Funken durch Elektronenröhren beliebig gesteuert werden kann. Der Einfluß der zeitlichen Änderung des Stromes in der Funkenstrecke auf die Emission des Elektrodenmaterials, des Füllgases und des Untergrunds wurde an zeitaufgelösten Spektren von Al und Zn studiert und mit farbigen Bildern von Drehspiegel-Aufnahmen demonstriert.

J. C. Polanyi (Toronto) berichtete über Beobachtungen, die darauf hindeuten, daß bei chemischen Reaktionen Moleküle oder Radikale zu Schwingungen angeregt werden, so daß Infrarotspektren in Emission auftreten können.

Das nächste Colloquium Spectroscopicum Internationale soll im Jahre 1961 in Frankreich stattfinden. [VB 260]

## Verein Österreichischer Chemiker

Wien, 1.-3. Oktober 1959

Aus den Vorträgen:

J. W. BREITENBACH und O. F. OLAJ, Wien: Bildung von Blockcopolymeren mittels polyfunktioneller Kettenüberträger.

Verwendet man bei der Radikalkettenpolymerisation Überträger, die wie  $\text{CBr}_4$  mehrere übertragungssensitive Bindungen besitzen, so erhält man das entstehende Polymere ( $\alpha$ -Polymeres) Endgruppen wie z. B.  $\text{CBr}_3$ -Gruppierungen, die ihm gute Übertragungseigenschaften verleihen. Setzt man ein solches  $\alpha$ -Polymeres bei der Polymerisation eines anderen Monomeren ( $\beta$ -Polymerisation) als Überträger zu, so führt dies zur Bildung von Blockcopolymeren, indem das  $\alpha$ -Polymere am aktiven Kettenende eine Übertragungsreaktion mit den wachsenden Ketten des  $\beta$ -Monomeren eingeht.

Das Polymer-Gemisch (Homo- $\alpha$ -, Homo- $\beta$ - und Blockpolymere) kann durch Extraktion, Fällung oder Fraktionierung aufgetrennt werden. Als Extraktionsmittel wurde bei aus Polymethylmethacrylat (PMM) und Polystyrol (PS) aufgebauten Block-copolymeren Aceton verwendet, in dem PMM gut löslich ist, während PS fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Bei der leistungsfähigeren Fällungsmethode wird das Polymere in wenig Benzol gelöst und das Polystyrol mit der 10-fachen Menge Aceton-Wasser 9:1 gefällt. Die Fraktionierung, die die besten Resultate lieferte, wurde kontinuierlich unter gleichzeitiger Benutzung eines Löslichkeits- und Temperaturgradienten vorgenommen. Aus den Fraktionierungskurven sowie den Ergebnissen der Extraktionen und Fällungen ergibt sich eindeutig das Vorhandensein von Blockcopolymeren.

Um die Zusammensetzung des Polymer-Gemisches auch theoretisch erfassen zu können, ist eine Kenntnis der Übertragungskonstanten  $C_{ii}$  der  $\text{CBr}_3$ -Endgruppenhaltigen  $\alpha$ -Polymeren notwendig. Diese wurden an 4 verschiedenen Poly-methylmethacrylates und Polystyrolen bestimmt ( $\beta$ -Monomer Styrol, 60 °C) und lagen zwischen 1,54 und 1,75. Sie unterscheiden sich erstaunlich wenig von dem entsprechenden Wert für  $\text{CBr}_4$  (1,78). Ein Vergleich mit anderen  $\text{CBr}_3$ -Gruppierungen enthaltenden Substanzen bestätigte dieses überraschende Ergebnis ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$ ,  $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$ ).

Eine rechnerische Betrachtung der kinetischen Verhältnisse ergibt, daß selbst bei  $C_{ii} = 2$  Umsätze bis zu 10% bei der  $\alpha$ -Polymerisation genommen werden können, ohne daß mehr als 10% der entstandenen Endgruppen schon mit dem  $\alpha$ -Monomeren abgereagiert haben. Bei niedrigeren  $C_{ii}$ -Werten liegen die Verhältnisse noch weitaus günstiger.

Analoge Experimente mit  $\text{H}_2\text{S}$  als mehrstufigem Überträger lieferten ebenfalls vielversprechende Resultate.

V. GUTMANN und G. SCHÖBER, Wien: Die Polarographie in wasserfreiem Dimethylsulfoxid.

Polarographische Messungen in Dimethylsulfoxid gegen eine wäßrige gesättigte Kalomel-Elektrode ergaben dieselbe Reihung der Halbwellenpotentiale wie in wässriger Lösung ohne Komplexbildner; auch die numerischen Werte der Halbwellenpotentiale sind ähnlich wie in Wasser.

Eine Reihe von in Wasser nicht oder nur schlecht erfaßbaren Ionen ergeben in Dimethylsulfoxid ausgezeichnet vermessbare Kurven; unter Einhaltung gewisser Bedingungen scheint dadurch eine quantitative Erfassung der Alkali-Ionen sowie von Ca, Mg, Nb, Ta, Zr, Hf, Ti und Si möglich. Zum direkten Vergleich der Halbwellenpotentiale in Dimethylsulfoxid und Wasser wird die Methode des Bezugs-Ions herangezogen. Da in Dimethylsulfoxid Rb als Bezugs-Ion ungeeignet erscheint, wird ein organisches Bezugsion, z. B. ein quartäres Ammonium-Ion, vorgeschlagen. Die Brauchbarkeit solcher Ionen als Bezugs-Ionen in Dimethylsulfoxid wird durch die Meßergebnisse belegt. Mit Hilfe des Cetylpyridinium-Ions lassen sich Vergleichsmessungen aus dem experimentell schwierig erfaßbaren stark negativen Potentialgebiet in einen positiveren Potentialbereich verlegen. Auf Grund der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Ionen in Wasser meist stärker solvatisiert sind als in Dimethylsulfoxid.

[VB 268]