

Einen Vergleich der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes gibt Tabelle 1:

Methode	$\frac{dU}{dt}$ [mV/sec]
Konventionelle Polarographie und Tastpolarographie	~ 2 bis 5
Rapid-Polarographie	~ 10 bis 30
Oszillographische Methode (Kathodenstrahl-Polarograph)	~ 250

Tabelle 1. Spannungssteigerung $\frac{dU}{dt}$ bei polarographischen Methoden

Durch die bei der oszillographischen Methode extrem erhöhte Geschwindigkeit ergeben sich nicht die gewohnten polarographischen Stufen, wie sie z. B. auch von der Rapid-Polarographie erhalten werden. Die oszillographische Methode liefert ein gipfelartiges Polarogramm, da wegen des schnellen Spannungsanstieges der an der Elektrodenoberfläche verbrauchte Depolarisator durch Diffusion nicht

schnell genug nachgeliefert wird. Die Art des Gipfels ist außerdem abhängig von der Reversibilität der zugrundeliegenden Reaktion. Die Rapid-Polarographie liefert neben dem Vorteil der normalen Stufenform ein geschriebenes Polarogramm in weniger als einer Minute, wogegen mit der heute bestehenden Instrumentation bei der oszillographischen Methode ein Bild auf dem Schirm der Kathodenstrahlröhre entsteht. Dieses kann punktweise abgelesen und übertragen werden; zur Registrierung muß eine photographische Aufnahme gemacht werden, was zeitraubend ist.

Der Vorteil der Rapid-Polarographie gegenüber der Tast-Polarographie besteht in der beträchtlichen Zeiterparnis, während beide Methoden in anderen Punkten gleichermaßen die konventionelle Polarographie überflügeln. Hier ist an die Unabhängigkeit des Grenzstromes vom Potential und die Verringerung der durch das Tropfen bedingten Oszillationen des Grenzstromes, welche eine stärkere apparative Dämpfung erspart, zu denken.

Eingegangen am 21. März 1960 [A 45]

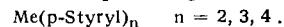
Zuschriften

Polymerisationsfähige Metallorgano-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. DREFAHL, Dr. G. PLÖTNER
und Dipl.-Chem. D. LORENZ

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Umsetzung der Grignard-Verbindung des p-Brom-styrols¹) in Tetrahydrofuran mit Metallhalogeniden (SnCl_4 , SiCl_4 , HgBr_2 , BF_3) sowie Ammoniumhexachloroplumbat gibt Verbindungen vom Typ



Die Quecksilber-Verbindung wurde in Übereinstimmung mit der Arbeit von M. M. Koton und T. M. Kiselewa²) rein erhalten. Die übrigen Verbindungen sind auf Grund ihrer erhöhten Polymerisationsfreudigkeit schwieriger einheitlich darzustellen. Die Bleiverbindung erhält man vorteilhaft von entspr. Verbindungen des

4-wertigen Bleis aus (z. B. auch Bleitetraacetat), da unter den Bedingungen der Disproportionierung von Blei(II)-Verbindungen verstärkt Polymerisation auftritt.

Die schwach gelbfarbigen Verbindungen sind in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform gut löslich und besitzen bemerkenswerte Fluoreszenz, die beim Übergang von Bor- zu den Schwermetall-Verbindungen abnimmt.

Die Verbindungen sind für sich und auch im Gemisch mit geeigneten Substanzen polymerisationsfähig und zeigen hierbei polymerisationsbeschleunigende und die auf Grund ihrer Struktur zu erwartenden, vernetzenden Eigenschaften.

Eingegangen am 23. Mai 1960 [Z 923]

¹⁾ M. J. Cazaës u. M. J. Trefduel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 247, 1874 [1958]. — ²⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1072 [1960].

Versammlungsberichte

GDCh-Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk

Vom 1. bis 4. Mai 1960 fand in Bad Nauheim eine gemeinsame Tagung mit dem Fachausschuß Physik der Hochpolymeren im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften statt.

Aus den Vorträgen:

/ F. LYNNEN, München: Über den biologischen Weg zum Naturkautschuk.

Die Strukturaufklärung der Monoterpene und Polyterpene führt zu der Erkenntnis, daß Isopren eines der am weitesten verbreiteten Strukturelemente von Naturstoffen ist (Isopren-Regel, L. Ruzicka), und daß bei der Biosynthese aller Verbindungen, die wie Kautschuk, die Terpene, die Steroide oder die Carotinoide dieser Regel gehorchen, ein gemeinsamer Baustein beteiligt sein muß. Die Entdeckung von Essigsäure und Mevalonsäure (=3,5-Dihydroxy-3-methyl-valeriansäure) als Vorstufen des Kautschuks waren wichtige Marksteine bei der Suche nach diesem Baustein und führten schließlich zu seiner Identifizierung mit Δ^3 -Isopentenyl-pyrophosphorsäure¹). Diese Verbindung kann als ein verkapptes Isopren angesehen werden; formal würde es durch Addition von Pyrophosphorsäure an eine Doppelbindung des Isoprens entstehen.



Isopentenyl-pyrophosphorsäure wird unter der Wirkung spezifischer Enzyme aus Mevalonsäure und Adenosin-triphosphat (ATP) über 5-Phosphor-mevalonsäure und 5-Pyrophosphor-mevalonsäure gebildet, während Mevalonsäure durch enzymatische Reduktion aus β -Hydroxy- β -methyl-glutaryl-CoA entsteht, dem Kondensationsprodukt dreier Moleküle Acetyl-CoA. Unter Verwendung

¹⁾ F. Lynen, W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Mösllein, Angew. Chem. 77, 657 [1959].

synthetischer ^{14}C -Isopentenyl-pyrophosphorsäure wurde die Kautschukbildung studiert. Es wurde gefunden, daß frisch gezapfter Latex von *Hevea brasiliensis* die markierte Verbindung mit beachtlicher Geschwindigkeit in den Kautschuk inkorporiert. Das Syntheseprodukt erwies sich in der Ultrazentrifuge als hochmolekulare Verbindung und lieferte beim Ozonabbau radioaktive Lävulinsäure. Der Mechanismus der Polymerisation läßt sich auf die mehrfach wiederholte C-Alkylierung von Allyl-pyrophosphaten mit Isopentenyl-pyrophosphat zurückführen.

G. KRAUS und J. N. SHORT, Bartlesville (USA): Neuere Untersuchungen über cis-Polybutadiene.

Polybutadiene mit vorwiegend eis-Struktur können mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt werden. Mit Trialkylaluminium und Titantetrabojodid als Katalysator kann der cis-Gehalt der Polymerate in weitem Maße je nach den Polymerisationsbedingungen verändert werden. Mit steigendem cis-Gehalt steigt auch die Neigung der Polymeren zur Kristallisation. Die Polymeren befolgen Florys theoretische Schmelzpunktgleichung für statistische Kopolymeren. Der Schmelzpunkt des reinen (100 %) cis-Polybutadien beträgt 1 °C und die Schmelzwärme pro monomere Einheit ist 17,4 cal/g. Auch sterisch heterogene Polymerate wurden hergestellt. Diese haben verhältnismäßig höhere Schmelzpunkte und kristallisieren schneller. Sie weisen eine größere Streuung des Molekulargewichtes auf und die Fraktionen geringeren Molekulargewichtes sind durch niedrigere Anteile der cis-Struktur gekennzeichnet. Cis-Polybutadiene kristallisieren schneller als Naturkautschuk bei niedriger Temperatur, aber die durch Dehnung ausgelöste Kristallisation bei Zimmertemperatur verläuft langsamer als mit Hevea. Dieses Verhalten scheint sich durch die relative Stellung der normalen Schmelzpunkte der Polymeren erklären zu lassen. In vernetzten cis-Polybutadienen hängen die phy-