

löslich. Sie initiieren die Polymerisation von Styrol im homogenen Medium, wobei vermutlich Assoziate der lithumorganischen Verbindungen die stereospezifische Polymerisation starten, während die nicht assoziierten Anteile nur ataktische Polymere liefern, die von den taktischen mit den bekannten Methoden abgetrennt werden müssen. Die Stabilität der sterischen Konfiguration des taktischen Polystyrols ist erstaunlich groß; so tritt z. B. mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 50 °C zwar starker Abbau des Polystyrols ein, ohne daß jedoch die Taktizität verloren geht. Dagegen wird optisch aktives 2-Phenylbutan als Modellverbindung unter den gleichen Bedingungen sehr rasch racemisiert. Auch der Ersatz des α -Wasserstoffatoms im Polystyrol durch Kalium hat keinen Einfluß auf die Taktizität des Polymeren, da anschließend durch Hydrolyse unverändert taktisches Polystyrol zurückerhalten wird; dabei tritt nur sehr geringer Kettenabbau ein.

Die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat mit alkalimetallorganischen Initiatoren ist stark vom Lösungsmittel abhängig; in polaren Medien wie Dimethoxyäthan bilden sich Polymerisate mit vorzugsweise syndiotaktischer Anordnung, in unpolaren Systemen wie Toluol vornehmlich solche mit isotaktischer Struktur. Die Polymerisationstemperatur hat dabei nur relativ geringen Einfluß auf die Art der Anordnung der Monomerbausteine. Der Taktizitätsgrad kann mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz bestimmt werden. [VB 434]

GDCh-Ortsverband Harz

Clausthal-Zellerfeld, am 3. Februar 1961

G. REHAGE, Aachen: *Diffusion in Gelen und konzentrierten hochmolekularen Lösungen.*

Von unvernetztem, löslichem Polystyrol wurde der Diffusionskoeffizient in Toluol und Cyclohexan zwischen 30 °C und 50 °C bis zu einem Polystyrol-Gehalt von 30 Gew. % interferometrisch ermittelt.

Im System Polystyrol-Toluol nahm der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration des Polymerisats zu. Der Diffusionskoeffizient wurde in einen hydrodynamischen und einen thermodynamischen Faktor zerlegt, wobei der thermodynamische Faktor mit Hilfe früher ausgeführter osmotischer Messungen bestimmt wurde¹⁾. Der hydrodynamische Faktor ließ sich durch die Beweglichkeit, den Reibungskoeffizienten oder den Sedimentationskoeffizienten ausdrücken. Somit war auch der Konzentrationsverlauf dieser Größen ohne direkte Messung bekannt.

Die Aktivierungsenergien der Diffusion stimmten bis zu einer Konzentration von 15 % Polystyrol gut mit den früher aus Viskositätsmessungen ermittelten Aktivierungsenergien überein²⁾.

Im System Polystyrol-Cyclohexan trat im Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten bei einem Polystyrol-Gehalt von ca. 8 % ein deutliches Minimum auf. Es wurde gezeigt, daß dieses Minimum wegen der in diesem System unterhalb 30 °C stattfindenden Entmischung auftreten muß.

Von vernetztem Polystyrol wurde der Diffusionskoeffizient in Chloroform, Chlorbenzol, Toluol und Cyclohexan bei 30 °C im gesamten Bereich bis zur Sättigungskonzentration gemessen. Die Mischphasen stellen hier Gele dar. In allen Fällen wächst der Diffusionskoeffizient, bei der Sättigungskonzentration beginnend, mit steigender Konzentration des Polymerisats, durchläuft ein Maximum, fällt anschließend um mehrere Zehnerpotenzen ab und wird dann im Glasbereich nahezu konstant. Mit Hilfe allgemeiner

¹⁾ G. Rehage u. H. Meys, J. Polym. Sci. 30, 271 [1958].

²⁾ E. Jenckel u. G. Rehage, Makromolekulare Chem. 6, 243 [1951].

Rundschau

Die Abtrennung des Yttrium-90 von Strontium-90 und die Bestimmung von Spuren ⁹⁰Sr in ⁹⁰Y beschreiben R. F. Doering, W. D. Tucker und L. G. Stang jr. Zur Trennung bindet man das ⁹⁰Y-haltige ⁹⁰Sr an Kationenaustauscher Dowex-50 und eluiert mit 0,5-proz. Citronensäure-Lösung, die auf $pH = 5,5$ eingestellt ist. ⁹⁰Y wird als Citrat-Komplex in 98 % Ausb. eluiert, das Verhältnis ⁹⁰Sr:⁹⁰Y ist $<10^{-8}$. Auf diese Weise kann man das u. a. in der Krebstherapie erfolgversprechende ⁹⁰Y im Bedarfsfall rasch und sauber von seiner Muttersubstanz abtrennen. Zur Bestimmung von Spuren ⁹⁰Sr in der gewonnenen Lösung versetzt man mit inaktivem Y und Sr als Träger und läßt die citronensäurehaltige Lösung durch eine Anionenaustauscher-(Dowex-1X10)-Säule (OH-Form) laufen. Y wird als Citrat-Komplex größtenteils zurückgehalten. Das Eluat wird eingedampft und die Aktivität ohne und mit Aluminium-Absorber (220 mg/cm²), zur Bestimmung

thermodynamischer Überlegungen konnte gezeigt werden, daß in vernetzten Systemen ein Maximum auftreten muß.

Die pro Zeiteinheit vom Polymerisat aufgenommene Lösungsmittelmenge wächst proportional \sqrt{t} (t = Zeit). Der Anstieg ist um so größer, je „besser“ das Lösungsmittel ist, d. h. je mehr Lösungsmittel vom (vernetzten) Polymerisat maximal aufgenommen werden kann. [VB 440]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 24. Januar 1961

G.-M. SCHWAB, München: *Der elektronische Faktor in der Kontakt-Katalyse.*

Die Bedeutung von Elektronenübertragungen für katalytische Reaktionen ging ursprünglich aus Messungen an Legierungen hervor, wobei sich Donator- und Acceptorreaktionen unterscheiden ließen. Die Ergebnisse ließen sich dann auf Halbleiter übertragen, wobei eine p- oder n-Dotierung die Aktivierungsenergie beeinflusst. Neue Ergebnisse liegen insbesondere für den Träger-Effekt vor, wo eine Dotierung eines halbleitenden Trägers die Aktivierungsenergie an dem auf ihm aufgetragenen Metall verändert. Während z. B. das Kalium in dem technischen Ammoniak-Kontakt als Dotierung des Aluminiumoxyds die dehydrierende Wirkung des Eisens erheblich erhöht, ist ein vergleichbarer Effekt bei der Ammoniak-Synthese selbst nicht vorhanden, die offenbar keine Donator-Reaktion ist. Hingegen konnten bei der Äthylen-Hydrierung an Nickel auf Zinkoxyd Dotierungseffekte gefunden werden. Diese wurden über größere Temperaturgebiete verfolgt und Adsorptions- und Aktivierungsenergien kinetisch gemessen. Eine Dotierung mit Galliumoxyd z. B. erhöht die Aktivierungsenergie und erniedrigt die Adsorptionsenergie so stark, daß bei keiner Temperatur mehr die Desorption des Äthylens die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kompensiert, das übliche Temperaturmaximum also verschwindet. Theoretisch werden die gefundenen Effekte der Träger-Dotierung auf eine Gleichrichterwirkung zurückgeführt, die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Elektronendichte und dem Fermi-Niveau dagegen auf eine Beeinflussung der Adsorptionsenergie des Übergangszustandes. [VB 429]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 31. Januar 1961

HERBERT ARNOLD, Braekwede i. W.: *Über strukturelle Einflüsse auf die zytostatische Wirkung in der Reihe der N-Lost-phosphamidester.*

Der hydrolytische Abbau des hexacyclischen N-Lost-phosphamidesters, der die wirksamste Verbindung dieser Substanzklasse ist, ermöglicht Einblicke in die chemische Umwandlung dieses Präparats in vivo. Er wird im Organismus aus einer inaktiven Form zu einer aktiven Form abgebaut, indem der als zytostatische Wirkgruppe im Molekül in N-phosphorylierter Form vorliegende Bis(β -chloräthyl)-amin-Rest in Abhängigkeit von Temperatur und pH langsam entacyliert und als freie Base abgespalten wird. Durch die Wiederherstellung der basischen Funktion werden die beiden β -ständigen Chloratome stark reaktiv, so daß der bekannte zytostatische Effekt zur Auswirkung kommt. An Hand von Vergleichen mit im Phosphamidester-Teil des Moleküls varierten Analoga konnte bei experimentellen Tiertumoren festgestellt werden, daß das hexacyclische N-Lost-phosphamidester-Derivat bei guter Verträglichkeit die besten curativen Eigenschaften besitzt, die nicht nur im Tierversuch, sondern auch in der Humanmedizin bei der chemotherapeutischen Behandlung von Tumorkranken zu beobachten sind. [VB 423]

des restlichen ⁹⁰Y) gemessen. Noch 0,02 μC ⁹⁰Sr bei Gegenwart von 100 μC ⁹⁰Y lassen sich erfassen. (J. inorg. nucl. Chem. 15, 215 [1960]). — Ko. (Rd 577)

Alkali- und Erdalkalithiosilicate stellten A. Weiss und G. Rocktäschel dar. Eine zweiteilige, evakuierte Ampulle enthält auf der einen Seite Alkali- bzw. Erdalkalischmelze, auf der anderen Schwefel. Beide Ampullenzonen lassen sich unabhängig voneinander heizen. Das Silicid wurde tagelang auf 300 bis 680 °C erhitzt, der Schwefeldampfdruck durch die Temperatur der Schwefelzone der Ampulle (um 450 °C) eingestellt. Dargestellt wurden u. a. Ca₂SiS₄, weißes, an der Luft zersetzliches Pulver, das orthorhombisch kristallisiert und isolierte SiS₄-Tetraeder enthält, ferner CaSi₂S₅ und CaSiS₃; Li₂SiS₃, farblos, enthält eindimensional unendliche Kettenanionen (SiS₃²⁻)_∞, und Li₄SiS₄, weiß. Analog