

nen Literaturwerte. Beispielsweise ist bei  $60^{\circ}\text{C}$   $k_{\text{ab}} = 5 \cdot 10^8$ . Das läßt vermuten, daß auch ohne den Einfluß des *Trommsdorff*-Effektes Diffusionsvorgänge den Polymerisationsvorgang (mindestens teilweise) kontrollieren.

### Entropie- und Energie-Veränderungen bei der elastischen Dehnung gequollener Polyvinylalkohol-Modellfäden

*H. Abe und W. Prins, Delft/Niederlande*

Es wurden aus einem wäßrigen Polyvinylalkohol-Gel, welches 20 % Polyvinylalkohol (völlig hydrolysiert Polyvinylalkohol, < 1 % Acetyl-Reste) enthielt, isotrope, zylindrische Modellfäden in einem Methylalkohol-Koagulationsbad hergestellt. Die gequollenen Fäden wurden mit Diacetaldehyd-monosulfid bei unterschiedlichen Temperaturen in einem angesäuerten  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Bad vernetzt. Derart konnten verschiedene Vernetzungsgrade (1 bis 11 % umgesetzte OH-Gruppen) und Quellungsgrade (2 bis 9) der Fäden (Durchmesser 0,5 bis 0,8 mm) erhalten werden. Eine zweite Art von Fäden wurde aus einer 40-proz. Lösung partiell hydrolysiert Polyvinylalkohole (13 % Acetyl-Reste) gesponnen und mit Formaldehyd behandelt. Dann entstehen nur intramolekulare Ringe (36 % der Hydroxyl-Gruppen reagieren). Beide Arten von Fäden sind in kochendem Wasser nicht mehr löslich. Spannung-Dehnung- und Spannung-Temperatur-Diagramme der Fäden im Quellungsgleichgewicht in Wasser ( $20$  bis  $90^{\circ}\text{C}$ ) wurden ermittelt. Eine vollständige thermodynamische Analyse der Elastizität erfordert auch Messungen des Fadenvolumens (mikroskopisch) in Abhängigkeit von der Dehnung und Temperatur [1, 2].

Die Analyse zeigt, daß die Elastizität des Formaldehyd-Fadens der verallgemeinerten Kautschuk-Theorie gehorcht [3] (u. a. ist die Dehnungsenergie negativ und angenähert ebenso groß wie die negative Dehnungsentropie). Die Dialdehydfäden verhalten sich oberhalb  $70^{\circ}\text{C}$  fast wie ein idealer Kautschuk (keine Dehnungsenergie), weisen aber große positive Dehnungsenergien und -Entropien unterhalb  $70^{\circ}\text{C}$  auf. Dieses Verhalten bei niedrigen Temperaturen ist wahrscheinlich eine Folge der Tendenz völlig hydrolysiert Polyvinylalkohole zur partiellen Kristallisation, oder der Tendenz zur partiellen Spiralfaltung ihrer Ketten.

### Assoziation von Hochpolymeren in Lösung

*J. Hengstenberg und E. Schuch, Ludwigshafen*

In Lösungen von Hochpolymeren ist mehrfach die Bildung von Assoziaten festgestellt worden. Die Bildung der Assoziate ist oft reversibel und beeinflußt das Verhalten der Lösungen besonders bei der Fraktionierung und bei Molekulargewichtsbestimmungen.

Am Polyvinylchlorid wurden von den Vortr. die Voraussetzungen für die Bildung von Assoziaten und ihr Verhalten eingehend untersucht. Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge ergaben, daß die Assoziate aus einer bestimmten Anzahl von Einzelmolekülen bestehen; sie bilden diskrete Teilchen, deren Mengen bis zu 50 % des gelösten Stoffes betragen können. Assoziate von Polyvinylchlorid treten in Dioxan, Methyläthylketon, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran sowie in solchen Lösungsmittelgemischen auf, die Alkohole enthalten. In Cyclohexanon wurden Assoziate im allgem. nicht beobachtet. In Mischungen von Lösungsmitteln hängt ihre Entstehung von dem Löseverfahren ab.

Starken Einfluß auf die Assoziation hat das Molekulargewicht. Mit dessen Zunahme wächst auch der Anteil der

[1] A. Ciferri, C. A. J. Hoeve u. P. J. Flory, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1015 (1961).

[2] S. Gabrall u. W. Prins, *J. Polymer Sci.* 51, 279 (1961).

[3] A. Ciferri, *J. Polymer Sci.* 54, 149 (1961).

Assoziate stark. In Lösungen hochpolymerer Fraktionen kann er 50 % betragen (bei unfraktionierten Produkten erheblich niedriger). Die Konzentrationsabhängigkeit des assoziierten Anteils ist gering; auch bei  $c = 0,1 \text{ g}/100 \text{ ml}$  ist er noch nachweisbar.

In den meisten Systemen zerfallen die Assoziate bei höheren Temperaturen, bilden sich jedoch nach der Abkühlung, z. T. allerdings sehr langsam, erneut.

Das Teilchengewicht der Assoziate läßt sich aus ihrem Sedimentations-Koeffizienten abschätzen. Für die Assoziate ist (auf die Konzentration  $c = 0$  extrapoliert) die Sedimentationskonstante etwa 4- bis 6-mal so groß wie für die Einzelmoleküle. Elektronenmikroskopisch ergab sich ein Teilchendurchmesser von  $158 \text{ \AA}$ . [VB 564]

### Mechanismen der Chromsäure-Oxydation

*K. B. Wiberg, Seattle, Washington (USA)*

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 16. Januar 1962

Die Geschwindigkeiten der Oxydation aliphatischer sowie der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe laufen den Geschwindigkeiten der radikalischen Wasserstoff-Abspaltung parallel. Hingegen sind sie von den relativen Solvolysegeschwindigkeiten der entspr. Chloride recht verschieden. Hieraus und aus anderen Beobachtungen ist zu schließen, daß während des Primärschrittes ein Wasserstoff-Atom aus dem Kohlenwasserstoff-Molekül abgespalten wird. Das entstehende Alkyl- oder (substituierte) Benzyl-Radikal reagiert zum Endprodukt weiter.

Die Oxydation eines Kohlenwasserstoffs mit optisch aktivem tertiärem Reaktionszentrum ergab einen tertiären Alkohol, in welchem die Konfiguration zu 80 % erhalten geblieben war. Dies läßt darauf schließen, daß der zweite Schritt der Reaktion in der Rekombination des Alkyl-Radikals mit Chrom(V) innerhalb des Lösungsmittelkäfigs besteht. Dadurch bildet sich Chrom(IV)-ester, der unter Chrom-Sauerstoff-Spaltung hydrolysiert wird. Diese Ansicht ist auch mit dem Verlauf der Hydrolyse von Tetra-tert.-butoxy-chrom(IV) in Einklang.

Etwas anders verläuft die *Etard*-Reaktion der Kohlenwasserstoffe. Die Oxydation von n-Propylbenzol liefert Propiophenon und Benzyl-methyl-keton im Verhältnis 1:3. Das letztere Produkt entsteht durch primären  $\alpha$ -Angriff, auf den eine Umlagerung folgt, wie man durch Deuterium-Markierung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zeigen kann. Das Produktverhältnis hängt von der Chromylchlorid-Konzentration ab, hohe Konzentrationen begünstigen die Bildung von Propiophenon. Dies zeigt, daß das Propiophenon durch zwei aufeinanderfolgende normale Oxydationen gebildet wird, während das Benzyl-methyl-keton durch eine auf die Primäroxydation folgende Eliminierung und anschließende Reaktion des Olefins mit Chromylchlorid entsteht. [VB 570]

### Untersuchungen an Isopoly-Wolframat- und Isopoly-Molybdat-Anionen in wäßriger Lösung

*O. Glemser und W. Holznagel, Göttingen*

Kolloquium im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen, am 29. Januar 1962

Je nach  $pH$  liegen die Isopolywolframat- und Isopolymolybdat-Anionen in verschiedenen Kondensationsstufen vor, und zwar wurde gefunden

1. für Isopolymolybdat-Lösungen: Als höchste Kondensationsstufe tritt in sog. Metamolybdat-Lösungen ( $pH \approx 3$ ;  $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-} = 1,5$ ) das Oktamolybdat-Anion,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , auf. Der Hydrolysegrad des Oktamolybdates wurde in Ab-