

Kernes schematisch dargestellt. Durch die Quadrupolwechselwirkung werden die Niveaus mit $m = \pm \frac{1}{2}$ in erster Näherung um $\epsilon/2$ angehoben und die mit $m = \pm \frac{3}{2}$ um $\epsilon/2$ gesenkt. Die magnetische Aufspaltung der Niveaus ergibt sechs Linien, was bei gleichzeitiger Quadrupolwechselwirkung qualitativ zu dem in Abb. 20b wiedergegebenen theoretischen Spektrum führt.

Die Aufspaltung g_0 des Grundzustandes folgt direkt aus dem Spektrum als Abstand der Linien 4 und 2 oder 5 und 3. Die Verschiebung kann man bestimmen, wenn man das arithmetische Mittel der Linienlagen 1, 2, 5 und 6 oder der Linienlagen 1, 3, 4 und 6 bildet und den Abstand zur Lage der Geschwindigkeit 0 bestimmt. Aus der Aufspaltung des Grundzustandes von ^{57}Fe in KFeS_2 folgt das Magnetfeld am Kernort über die bekannte Aufspaltung des Grundzustandes in metallischem Eisen und dessen bekanntes inneres Magnetfeld.

e) Sonstige Verbindungen

α -Dipyridyl reagiert mit Eisen(II)-chlorid leicht unter Bildung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{dipyr})_3]\text{Cl}_2$. Die Bindungsverhältnisse sind ganz ähnlich wie im Hexacyanoferrat(II); das σ -Bindungssystem ist ein $d^2\text{sp}^3$ -Hybrid. Eine Ladungsabgabe des Eisenatoms an die Liganden wird hier durch delokalisierte p_{π} -Orbitale ermöglicht. Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung zeigt eine kleine praktisch temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung, in der sich die durch die bifunktionellen Liganden etwas gestörte oktaedrische Symmetrie äußert.

Eine ebenfalls weitgehend temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung findet man im Spektrum vom Pyrit und Markasit, den Disulfiden des Eisens, FeS_2 .

Die Verschiebungen der beiden Verbindungen zeigen, daß das Eisen nicht in der Oxydationsstufe +4, sondern +2 vorliegt, wie auch aus magnetischen Messungen von Klemm hervorgeht. Darüber hinaus fällt die Verschiebung in den für Komplexverbindungen charakteristischen Bereich. Auch in diesen beiden Verbindungen benutzt das Eisen für die Bindung im wesentlichen ein $d^2\text{sp}^3$ -Hybrid. Die Bindungen haben weitgehend kovalenten Charakter. Pyrit hat ein Kochsalzgitter, in dem sich an Stelle der Chlorid-Ionen der Schwerpunkt einer aus zwei Schwefelatomen gebildeten Hantel (Abstand S–S 2,14 Å) befindet. Die dadurch nicht streng oktaedrische Umgebung der Eisenatome verursacht die oben erwähnte kleine Quadrupolaufspaltung.

Ausblick

Die hier beschriebenen, mit Hilfe des Mößbauer-Effektes gewonnenen Aussagen über die Struktur von Eisenverbindungen und die Natur des Bindungszustandes in diesen zeigen, daß die Mößbauer-Spektroskopie nicht weniger ergiebig ist als andere physikalische Untersuchungsmethoden. Sie vermag in vielen Fällen Fragen zu lösen, die sich mit anderen Methoden nicht klären lassen. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Kerne anderer Elemente wird die Mößbauer-Spektroskopie zweifellos zu einem wichtigen physikalischen Hilfsmittel der anorganischen Chemie werden lassen.

Frau Professor Dr. M. Becke-Goehring und Herrn Professor Dr. O. Haxel danken wir für ihr Interesse an diesen Untersuchungen.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 289]

Ungleichmäßig lösliche Makromoleküle – Heterogele und Heteropolymere [*]

VON PROF. DR. CH. SADRON

CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MACROMOLÉCULES (CNRS), STRASSBURG (FRANKREICH)

Es können kettenförmige Makromoleküle A–B hergestellt werden, deren Teile A und B in einem Lösungsmittel verschieden löslich sind. Die unlöslichen Teile dieser ungleichmäßig löslichen Makromoleküle bilden in Lösung je nach den Konzentrationsverhältnissen Micken, Aggregate, Zylinder oder Schichten, während die löslichen Teile und das Lösungsmittel die Zwischenräume ausfüllen. Die Struktur solcher Heterogele wird durch Röhren oder Erhitzen zerstört, kann aber durch Polymerisation des Lösungsmittels fixiert werden.

1. Einleitung

Wenn ein kettenförmiges Copolymeres aus den Monomeren a und b nur kurze Bereiche enthält, in denen mehrere Einheiten von a oder b aufeinanderfolgen, dann verhält sich das Molekül praktisch wie eine homogene Kette. Enthält das Copolymera dagegen lange Teile, die

[*] Nach einem Vortrag auf dem XIV. Internationalen Kunststoff-Kongreß, der zusammen mit der 12. Internationalen Ausstellung der Technik vom 27. bis 29. Sept. 1962 in Turin stattfand.

nur aus a oder b aufgebaut sind, so können seine Eigenschaften – mehr oder weniger genau – durch Kombination der Eigenschaften der Homopolymeren a und b beschrieben werden.

Es interessiert, wie sich die Eigenschaften eines solchen Copolymeren als Funktion der Länge und der statistischen Verteilung der homogenen Sequenzen (a)_i und (b)_j ändern. Man kann annehmen, daß ein Molekül mit zwei langen Sequenzen a-a-a....a-b....b-b-b (abgekürzt A-B) in jedem Bereich ähnliche Löslichkeitseigenschaf-

ten besitzt wie eine Kette aus a bzw. aus b. Gegenüber einem Lösungsmittel S wird sich also der Teil A des Copolymeren ähnlich wie ein Homopolymeres aus a und der Teil B wie ein Homopolymeres aus b verhalten. Das Molekül A-B ist damit hinsichtlich seiner Löslichkeit heterogen, und wir bezeichnen es als „ungleichmäßig löslich“.

Im folgenden werden nur Moleküle mit zwei Sequenzen (A-B) behandelt. Wir haben auch binäre Copolymeren komplexeren Baus, z.B. mit drei oder vier Sequenzen (A-B-A bzw. A-B-A-B), untersucht, jedoch unterscheiden sie sich nicht wesentlich von Copolymeren des Typs A-B.

Die wahrscheinlichste Form, die ein kettenförmiges Molekül in Lösung annimmt, ist ein Knäuel, das in einem guten Lösungsmittel lockerer, in einem schlechten fester ist. Die Theorie und die Deutung von Versuchen geben für das mittlere Quadrat des Abstandes der Enden eines langen, beweglichen Kettenmoleküls der Masse M folgende Beziehung:

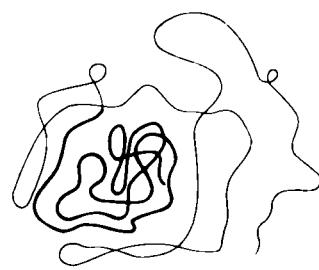
$$\overline{r^2_M} = b^2 \left(\frac{M}{m} \right)^1 + \epsilon$$

Die Größe b hängt von der Länge der Einheiten ab, die das Makromolekül aufbauen; m ist die Masse dieser Einheiten; ϵ wird durch den zweiten Virialkoeffizienten der Lösung bestimmt. Der Wert von ϵ wird also durch die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sowie von der Temperatur beeinflusst. Im allgemeinen hat ϵ für sehr gute Lösungsmittel, d. h. bei Vorliegen eines lockeren Knäuels, Werte in der Größenordnung von $1/3$. Für jedes Lösungsmittel gibt es eine Temperatur Θ , bei der ϵ den Wert Null erreicht.

2. Micellare Lösungen und Heterogele

Die klassischen Seifen gehören zu den ungleichmäßig löslichen Molekülen. In Wasser beispielsweise ist die ionische Endgruppe gut löslich, der Kohlenwasserstoffrest dagegen nicht.

Von einem Copolymeren A-B sei der Teil A im Lösungsmittel S löslich, der Teil B nicht. Wenn A nur einen geringen Teil des Makromoleküls ausmacht, wird das Copolymer A-B in S unlöslich sein. Löslichkeit wird nur dann erreicht, wenn man das Verhältnis m_A/m_B vergrößert. Die Löslichkeit hängt also vom Verhältnis der Gesamtmasse M_{A-B} des Moleküls A-B zur Masse der Teile m_A und m_B ab. Wenn A-B in S völlig löslich ist und wenn sich beide Teile des Moleküls praktisch so verhalten, als ob sie isoliert vorlägen, dann müßte der lösliche Teil A ein lockeres Knäuel und B einen mehr oder weniger kompakten Kern bilden (Abb. 1).



[A 275 1]

Abb. 1. Monomolekulare Micelle aus einem ungleichmäßig löslichen Kettenmolekül A-B. Der weniger lösliche Molekülteil (dicker Strich) bildet den kompakten Kern eines lockeren Knäuels des stärker löslichen Molekülteils (dünner Strich).

Derartige monomolekulare Micellen beobachtet man nur bei starker Verdünnung, da sich mit zunehmender Konzentration die unlöslichen Teile mehrerer Moleküle assoziieren. Oberhalb einer Konzentration, die von der chemischen Natur von A, B und S sowie vom Gewichtsverhältnis $M_{A-B}:(m_A/m_B)$ abhängt, bilden sich in der Lösung Aggregate. Sie bestehen aus einem Kern, der sich aus den B-Teilen mehrerer Moleküle bildet und der von einem lockeren Schweif aus A-Teilen umgeben ist. Die Suspension besteht also aus multimolekularen Micellen.

Bei nicht zu niedrigen Konzentrationen sollten sich die Teile A und B mehrerer Moleküle so anordnen, daß die B-Ketten parallel stehen. Es zeigte sich jedoch, wenigstens im günstigsten von uns untersuchten Fall, daß zunächst eine Zylinderstruktur gebildet wird, die erst mit steigender Konzentration in eine Schichtstruktur übergeht. In beiden Fällen handelt es sich um ein mesomorphes Gel. In der Zylinderstruktur ordnen sich die unlöslichen Teile in langen, parallelen Röhren an, aus denen die löslichen Anteile herausragen. Ihre Lösung in S bildet das Medium zwischen den Zylindern (Abb. 2a).

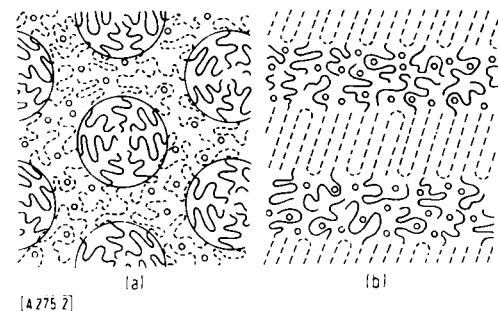


Abb. 2. Struktur eines Copolymeren vom Typ A-B aus Polystyrol und Polyoxyäthylen (a) in Nitromethan (Zylinderstruktur) und (b) in Butylphthalat (Schichtstruktur). In Nitromethan ist der Polyoxyäthylen-Teil löslicher, in Butylphthalat der Polystyrol-Teil.

— Polystyrol-Teil
- - - Polyoxyäthylen-Teil
o Lösungsmittel

In der Schichtstruktur bilden die unlöslichen Teile ein Agglomerat aus dünnen, parallel angeordneten Streifen, die durch die solvatisierten löslichen Teile getrennt sind (Abb. 2b).

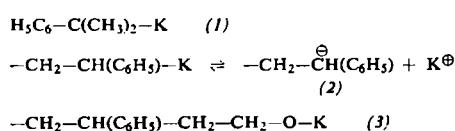
Mit zunehmender Konzentration treten also folgende Formen nacheinander auf: monomolekulare Micellen oder multimolekulare Micellen-Aggregate, organisierte Zylinder- und schließlich organisierte Schichtstrukturen. Bei einigen Konzentrationen können mehrere Formen nebeneinander vorliegen. Außerdem ist die Aufeinanderfolge temperaturabhängig.

Ein Beispiel für ein ungleichmäßig lösliches Copolymeres A-B ist das aus einer Polystyrol- (A) und einer Polyoxyäthylen-Kette (B) bestehende lineare Makromolekül. Die Polymerisationsgrade von A und B können zwischen einigen zehn und mehreren hundert variiert werden. Man erhält die Verbindung nach einem von Richards und Szwarc [1] beschriebenen Verfahren.

Polystyrol wird durch anionische Polymerisation bei -80°C in homogener Phase dargestellt [Lösungsmittel: Tetrahydro-

[1] D. H. Richards u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 55, 1644 (1959).

furan; Initiator: Phenyl-isopropyl-Kalium (1)]. Man erhält eine Kette, die in einem Carbenat-Ion endet (2). Durch Zugebung von Äthylenoxyd entsteht zunächst (3). Die Lösung

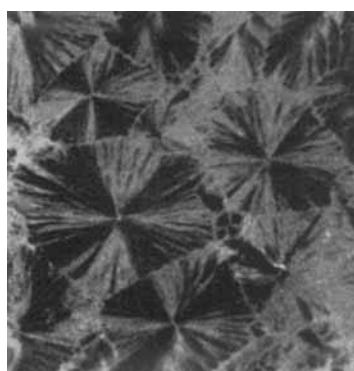


wird dann in kleinen Anteilen unter Druck 24 bis 48 Stunden auf 80 °C erwärmt. Das erhaltene Copolymeren wird gewaschen, um daneben gebildete Homopolymeren zu entfernen. Dieses Verfahren lässt sich auch zur Darstellung von Copolymeren B-A-B anwenden. Zur Darstellung der Typen A-B-A und (A-B)n dient eine indirekte Methode [2].

Die Löslichkeiten der Polyoxyäthylen- und der Polystyrol-Ketten sind in den meisten Lösungsmitteln verschieden. Werden beispielsweise 80 Teile eines Copolymeren aus 41 % Polystyrol (A) und 59 % Polyoxyäthylen (B) (Gesamt molekulargewicht: 13600) in 100 Teilen Butylphthalat gelöst, das ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol ist, dann bildet sich bei Raumtemperatur ein Gel mit Schichtstruktur. Die Polyoxyäthyleneite, die im Butylphthalat nur wenig löslich sind, bilden kristalline, 105 Å starke Schichten; dazwischen befinden sich die Polystyrolteile und das Lösungsmittel in 110 Å starken Schichten.

Versetzt man 60 Teile dieses Copolymeren mit 100 Teilen Nitromethan als Lösungsmittel, dann bildet sich bei Raumtemperatur ein mesomorphes Gel aus parallelen Zylindern. Sie bestehen aus den in Nitromethan unlöslichen Polystyrolteilen des Copolymeren, während der Raum zwischen den Zylindern von der Lösung der Polyoxyäthyleneite in Nitromethan eingenommen wird (Abb. 2a). Der Abstand zwischen zwei Zylinderachsen beträgt 163 Å, der Durchmesser der Zylinder 90 Å.

Man erhält also in beiden Fällen Heterogele in Form stark viscoser Flüssigkeiten. Sie sind, wie sich im Polarisationsmikroskop zeigt (Abb. 3), aus kleinen, stark anisotropen Bereichen aufgebaut. Das Röntgendiagramm derartiger Heterogele weist eine zentrale Schwärzung auf, die darauf zurückzuführen ist, daß kleine Bereiche mit einer regelmäßigen Schicht- oder Zylinderstruktur vorliegen [3–5].



A 275.3

Abb. 3. Anisotope Mikrobereiche eines flüssigen Heterogels unter dem Polarisationsmikroskop

[2] G. Finaz, P. Rempp u. J. Parrod, Bull. Soc. chim. France 2, 262 (1962).

[3] A. Skoulios, G. Finaz u. J. Parrod, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 739 (1960).

3. Heteropolymere

a) Nicht-ionische Heteropolymere

Die mesomorphen Heterogele sind nicht stabil. Röhren oder Erhitzen zerstört ihre Struktur. Wird das Lösungsmittel durch ein polymerisierbares Monomeres ersetzt und dieses polymerisiert, so wird damit die Struktur des Gels fixiert. Es entsteht ein festes Polymeres hoher Stabilität mit dem heterogenen Charakter des Systems A-B/S. Nach der Polymerisation von S enthält das Polymer als Einschlüsse monomolekulare Micellen, Aggregate, Zylinder oder Schichten, wie sie das Gel vor der Polymerisation besaß. Man erhält also ein Heteropolymeres mit organisierter Struktur [6]. Einige Beispiele zeigt Tabelle 1. Wie die Erfahrung zeigt [7], führt die Polymerisation nicht zur Zerstörung der Gelstruktur, sondern nur zu einer geringfügigen Änderung der Strukturparameter.

Tabelle 1. Heteropolymere aus einem Copolymeren mit 41 % Polystyrol und 59 % Polyoxyäthylen. Mit Ausnahme der Acrylsäure löst das monomere Lösungsmittel bevorzugt den Polystyrolteil.

| Monomeres Lösungsmittel | Struktur des Gels | Anregung der Polymerisation mit |
|----------------------------|----------------------|--|
| Methylmethacrylat | Schicht | UV-Licht |
| Isopren | Schicht | BF_3 |
| Vinylacetat | Schicht | UV-Licht |
| Acrylnitril | Schicht | UV-Licht |
| Propylenoxyd | Schicht | UV-Licht + Azo- bis-isobutyronitril |
| Acrylsäure | Zylinder | UV-Licht |

Werden beispielsweise 32 Teile des Polystyrol-Polyoxyäthylen-Copolymeren mit 100 Teilen Acrylsäure vermischt, die bevorzugt den Polyoxyäthyleneite löst, so bildet sich ein Gel mit Zylinderstruktur. Die Zylinder bestehen aus den Polystyrolteilen, der Zwischenraum ist durch die Mischung Polyoxyäthylen-Acrylsäure ausgefüllt. Bestrahlt man eine dünne Schicht dieses Gels zwischen zwei Glimmerscheiben mit UV-Licht, nachdem etwas Azo-bis-isobutyronitril als Photosensibilisator zugesetzt wurde, so ist nach etwa 48 Stunden die Schicht fest, ohne daß ihre mesomorphe Struktur verändert wurde (Zylinderdurchmesser 105 Å, Achsenabstand benachbarter Zylinder 152 Å).

Die Zylinderstruktur ist also fixiert worden; sie ist jetzt stabil gegen mechanische Beanspruchung und verträgt auch Temperaturänderungen. Wird die Probe erhitzt, so bleibt die Struktur bis etwa 250 °C (Beginn des Schmelzens und der Zersetzung) erhalten. Es scheint, daß die Struktur beim Abkühlen wenigstens teilweise zurückgebildet wird. Im allgemeinen sind durch Polymerisation verfestigte Schichtstrukturen weniger stabil als verfestigte Zylinderstrukturen.

[4] A. Skoulios u. G. Finaz, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 3467 (1961).

[5] A. Skoulios u. G. Finaz, J. Chim. physique 59, 473 (1962).

[6] Ch. Sadron, Chimie Pure et Appliquée 4, 347 (1962).

[7] G. Finaz, A. Skoulios u. Ch. Sadron, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 265 (1961).

b) Ionische Heteropolymere

Das ungleichmäßig lösliche Molekül A-B kann auch aus einem nicht-ionischen Teil A (z.B. einer Kohlenwasserstoffkette) und einem ionisierbaren Teil B bestehen. B kann beispielsweise Polyacrylsäure, Polyphosphorsäure oder sulfonierte Polystyrol sein. Wird als Lösungsmittel S ein Monomeres gewählt, in dem A löslich, B aber unlöslich ist, so hat man ähnliche Verhältnisse wie bei den nicht-ionischen Heteropolymeren.

Als Beispiel kann ein Seifenmolekül dienen, das aus einer langen fettlöslichen Kette besteht – wenn diese im Vergleich zu den Teilen der nicht-ionischen Copolymeren auch relativ kurz ist – und in dem sich der ionische Teil auf eine einzige Gruppe, beispielsweise die Carboxylgruppe, beschränkt.

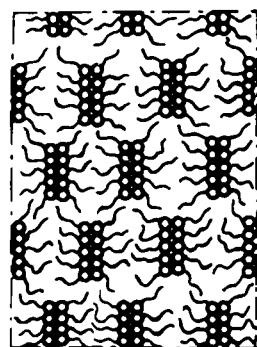


Abb. 4. Bandstruktur einer Seife.

o Carboxylgruppe — Kohlenwasserstoffrest

Zu interessanten Ergebnissen führte die Kombination des Kaliumsalzes der 10-(p-Äthylphenyl)-undecansäure mit Styrol [8,9]. Das Styrol wurde der Seife bei 15 °C bis

[8] F. Husson, J. Herz u. V. Luzzati, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 3290 (1961).

[9] J. Herz, F. Husson u. V. Luzzati, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 3462 (1961).

zur Sättigung zugegeben. Man erhielt eine aus den Carboxylgruppen aufgebaute Bandstruktur (Abb. 4). Die Zwischenräume nahmen die Kohlenwasserstoffketten und das Styrol ein. Diese Struktur liegt auch nach der Polymerisation des Styrols noch vor, wie das Röntgendiagramm zeigt. Das Produkt ist weich und stark hydrophisch.

4. Schlußbetrachtungen

Bei den Heteropolymeren lassen sich zwei Gruppen unterscheiden: die isotropen Heteropolymeren, die aus einem Homopolymeren mit einer Vielzahl darin eingeschlossener unlöslicher kleiner Kerne bestehen, sowie die anisotropen oder organisierten Heteropolymeren, deren sichtbare Mikrobereiche eine submikroskopische Schicht- oder Zylinderstruktur besitzen. Die Struktur der untersuchten Verbindungen war völlig stabil.

Die hier angeführte Methode gestattet die Darstellung von festen Hochpolymeren, in denen Partikel dispergiert sind, deren Material, Form, Größe und Konzentration innerhalb weiter Grenzen variabel ist. Heteropolymere mit anisotropen Lamellen- oder Zylinderstrukturen zeichnen sich durch ihre dielektrischen und optischen Eigenschaften aus. Einen großen Fortschritt würde es bedeuten, wenn es gelänge, die Zonen regelmäßiger Struktur zu vergrößern entsprechend etwa der Züchtung von Einkristallen. Überdies könnte der Aufbau von organisierten Polymeren mit einer „unlöslichen“ ionischen Phase zu elektrolytischen Kondensatoren oder zu Verstärkern mit besonderer Charakteristik führen. Darauf hinaus wäre an den Aufbau von sehr dünnen Fäden oder Filmen oder porösen Substanzen zu denken.

Heteropolymere könnten vielleicht auch als Grundlage für Sprengstoffe oder feste Treibstoffe verwendet werden.

Eingegangen am 22. November 1962 [A 275]

Übersetzt von Dr. W. Ruske, Berlin

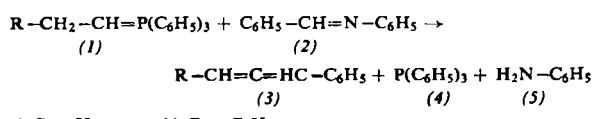
ZUSCHRIFTEN

Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Schiffschen Basen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. F. Seng

Institut für Organische Chemie der TH München

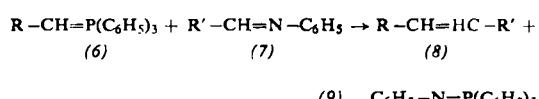
Phosphinalkylenen (1), die in β-Stellung zum Phosphoratom eine CH₂-Gruppe tragen, setzen sich bei 130–150 °C mit Benzalanilin (2) folgendermaßen um:



Aus Triphenylphosphin-äthylen (1a) und (2) wurden Phenylallen (3a), 62 % Ausb.) und Triphenylphosphin ((4), 60 % Ausb.) neben Anilin ((5), 56 % Ausb.) erhalten. Analog bildet sich aus Triphenylphosphinbutylen (1b) 1-Phenyl-3-

propylallen ((3b), 46 % Ausb.), das nach dem IR-Spektrum durch das isomere Acetylenderivat verunreinigt ist.

Phosphinalkylene, die in β-Stellung zum Phosphoratom keine CH₂-Gruppe besitzen (6), reagieren bei 150–180 °C mit Schiffschen Basen (7) analog einer Wittigreaktion zu Olefinen (8) und Triphenylphosphin-phenylimid (9):



Olefine aus Phosphinalkylenen und Schiffschen Basen:

| R | R' | (8) | Ausb. [%] |
|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------|
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | Stilben | 50 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -CH=CH | 1,4-Diphenylbutadien | 68 |
| C ₆ H ₅ -CH=CH | C ₆ H ₅ | 1,4-Diphenylbutadien | 68 |

Eingegangen am 17. Januar 1963 [Z 484]
Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.