

So scheint die schwarzviolette Farbe — anders als nach früheren Deutungen^[11] — auf eine Assoziation des unsolvatisierten NH_2Br zurückzuführen zu sein. Die rotvioletten Farbtöne könnten wie bisher (als $\text{NH}_2\text{Br} \cdot x\text{NH}_3$, nicht als $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ^[11]) gedeutet werden oder einfach bei weniger weitgehender Assoziation des NH_2Br , durch Unterbrechung der Assoziate durch Solvensmoleküle, zustande kommen. Dafür spricht, daß an eingefrorenen rotvioletten Ätherlösungen je nach „ NH_2Br “-Konzentration λ_{max} zwischen 520 und $> 600 \text{ m}\mu$ liegt; die schwarzvioletten Suspensionen in Pentan absorbieren noch langwelliger.

Eingegangen am 21. März und 29. April 1966 [Z 212]

- [1] R. H. Sahasrabudhey, M. A. P. Rao u. I. Bokil, J. Indian chem. Soc. 30, 652 (1953).
 [2] R. Willstätter u. V. Hottenroth, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1783 (1904).
 [3] A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 767 (1882).

- [4] J. K. Johannesson, Chem. and Ind. 1958, 98.
 [5] J. K. Johannesson, J. chem. Soc. (London) 1959, 2998.
 [6] W. Moldenhauer u. M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 (1929).
 [7] G. H. Coleman, H. Soroos u. C. H. Yager, J. Amer. chem. Soc. 55, 2075 (1933).
 [8] J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 (1958).
 [9] H. Galal-Gorchev u. J. C. Morris, Inorg. Chem. 4, 899 (1965).
 [10] Die gleiche Erscheinung beim Einfrieren zeigen Lösungen des NH_2Br in fl. NH_3 ; vgl. E. Kurzbach, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1962.
 [11] L. Birckenbach u. M. Linhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2265 (1929); M. Schmeisser, Z. anorg. allg. Chem. 246, 281 (1941) u. Vortrag in Freiburg/Brsg., Januar 1959; J. Jander u. E. Kurzbach in: Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of Nitrogen. Special Publication No. 10, The Chemical Society, London 1957; vgl. auch [8].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

Dieses Kolloquium fand vom 3. bis zum 5. März 1966 in Freiburg/Brsg. statt.

Untersuchungen über die thermische Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid

D. Braun und M. Thallmaier, Darmstadt

Trotz zahlreicher Untersuchungen über die thermische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid (PVC) sind die für die Auslösung dieser Reaktion verantwortlichen Stellen im Makromolekül bisher unbekannt. Um den Einfluß von Unregelmäßigkeiten im Bau der PVC-Ketten auf die thermische Zersetzung zu prüfen, wurde die Dehydrohalogenierung von Copolymeren aus Vinylchlorid und geringen Mengen Fumarsäurediäthylester (FDE), Isobutylen (IBu), Vinylbromid (VBr) und 2-Chlorpropen (2-CP) untersucht. Bei den Copolymeren mit VBr und mit 2-CP ist die Geschwindigkeit der thermischen Dehydrohalogenierung zwischen etwa 100 und 140 °C proportional dem Quadrat des Molenbruchs dieser Bausteine in den Copolymeren; es läßt sich zeigen, daß damit die Geschwindigkeit dem Bruchteil derjenigen VBr- bzw. 2-CP-Einheiten proportional ist, die in Sequenzen aus zwei oder mehr Einheiten vorliegen. Man muß daraus schließen, daß unter den Versuchsbedingungen die Abspaltung eines Moleküls Halogenwasserstoff aus einem isoliert stehenden, thermisch labilen Grundbaustein nicht zur Auslösung der weiteren Abspaltung nach dem Reißverschluß-Mechanismus führt; erst wenn durch die Nachbarschaft eines zweiten labilen Grundbausteins oder durch die Anwendung höherer Temperaturen die Abspaltung eines zweiten Halogenwasserstoffmoleküls möglich ist, entstehen längere Polyensequenzen. Die Bedeutung dieser Befunde für den Mechanismus der thermischen Abspaltung von HCl aus Polyvinylchlorid und für die Wirkungsweise von Hitzestabilisatoren wird diskutiert.

Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Polyensequenzen lassen sich mit Hilfe der Elektronenspektren analysieren. Unter Zugrundelegung der für Polyenspektren gültigen Gesetzmäßigkeiten kann die Verteilung der Polyensequenzlängen in PVC, Polyvinylbromid (PVBr) sowie in Vinylchlorid-FDE- und Vinylchlorid-IBu-Copolymeren näherungsweise ermittelt werden. In abgebautem PVC nimmt die Häufigkeit der Sequenzen mit zunehmender Zahl an konjugierten Doppelbindungen kontinuierlich ab; in abgebautem PVBr sind mittlere Polyensequenzen mit 12 bis 13 Doppelbindungen

am häufigsten vertreten. Beim PVC nimmt mit der Dauer des Abbaues, d.h. mit zunehmender HCl-Abspaltung, die Gesamtkonzentration an Polyensequenzen im Verhältnis zur abgespaltenen HCl-Menge ab. Die Häufigkeitsverteilung verschiebt sich zugunsten der kürzeren Sequenzen, was auf das bevorzugte Verschwinden der längeren Polyensequenzen durch Sekundärreaktion zurückgeführt wird.

Über die Lösungseigenschaften von Polyvinylpyrrolidon

W. Burchard, Freiburg

Streulichtmessungen an Polyvinylpyrrolidon (PVP) in zahlreichen Lösungsmitteln und in Mischungen aus Lösungsmittel und Fällungsmittel zeigen, daß der Trägheitsradius deutlich von der Zusammensetzung der Θ -Lösungsmittel abhängt (Konformationsänderung). Der Übergang von einer Konformation zur anderen wird jedoch schon weit oberhalb des Θ -Punktes durch eine relativ geringe Menge von Fällungsmitteln ausgelöst. Die Konformationsänderung ist besonders ausgeprägt bei wäßrigen Lösungen, denen man Aceton oder Dioxan zumischt. Aceton bewirkt eine Expansion des Knäuels, Dioxan dagegen eine Schrumpfung, die nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht werden. Die Konformationsänderung wird durch bevorzugte Solvation bestimmter Gruppen im Makromolekül erklärt.

Auch Messungen in Alkoholen mit verschiedenen langen, unverzweigten Kohlenwasserstoffketten weisen auf eine Veränderung der ungestörten Trägheitsradien mit wachsender Kohlenwasserstoffkette hin. Der direkte Nachweis bereitet allerdings Schwierigkeiten, weil die ungestörten Trägheitsradien nicht mehr mit dem Θ -Trägheitsradius gleichgesetzt werden können.

Bausteinanalyse bei Homo- und Copolymerisaten des Trioxans mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie

K. Burg, Frankfurt/Main-Höchst

Wenn man Homo- und Copolymerisate des Trioxans an einer Platinspirale pyrolysiert und die Produkte sofort gaschromatographisch trennt, erhält man bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C eine Vielzahl von Bruchstücken, die nur sehr schwer zu identifizieren sind. Die Pyrolyse-Gaschromatogramme verschiedener Copolymerisate des Trioxans zeigen