

Die rotierende Scheibenelektrode nach Lewitsch erweist sich als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Untersuchung der Primärvorgänge bei der Elektrotauchlackierung. Aus einer wäßrigen Lösung eines Modellbindemittels auf Acrylatbasis mit einem Gehalt von 10 % Acrylsäure werden unter galvanostatischen Bedingungen ($j = 1-6 \text{ mA/cm}^2$) Elektrotauchlackfilme auf Fe- sowie Pt-Anoden abgeschieden. Der Beginn der Abscheidung kann durch den scharfen Spannungsanstieg erfaßt werden.

Beim Überschreiten einer Grenzdrehzahl n_{grenz} wird keine Abscheidung mehr beobachtet. Die Grenzdrehzahl wächst proportional dem Quadrat der Stromdichte j . Mit zunehmendem Neutralisationsgrad nimmt n_{grenz} ab, was durch Zudiffusion von freiem Amin quantitativ gedeutet werden kann. Die kritische Konzentration der Wasserstoffionen läßt sich zu etwa 10^{-4} mol/l errechnen. Die n_{grenz} -Werte gehen in Abhängigkeit vom Gehalt an organischen Lösungsmitteln durch ein Maximum. Der Anstieg ist auf eine Abnahme der Dissoziationskonstanten der Polysäure, der Abfall auf die wachsende Löslichkeit der Polysäure im Lösungsmittel zurückzuführen. Erhöht man den Acrylsäuregehalt im Bindemittel, so nehmen die Grenzdrehzahlen stetig ab, da die Löslichkeit des Bindemittels in Wasser zunimmt. Bei kleinen und großen Bindemittelkonzentrationen steigen die n_{grenz} -Werte stark an. Fremdelektrolytzusätze bewirken eine Abnahme der Grenzdrehzahlen, da das beweglichere Fremdionen die Überführung der polymeren Anionen in der Grenzschicht verhindert.

Die bei der Annäherung an die Grenzdrehzahl sehr langen Induktionsperioden werden durch Keimbildungsvorgänge und Viscositätsverhöhung in der Diffusionsgrenzschicht erklärt.

Die experimentellen Ergebnisse stehen in Einklang mit der Vorstellung^[1], daß das Bindemittel in einer sauren Grenzschicht vor der Anode koaguliert. Durch Elektrolyseprozesse wie die Wasserzerersetzung werden Protonen an der Phasengrenze injiziert.

[*] Dr. F. Beck
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

[1] F. Beck, Farbe u. Lack 72, 218 (1966).

Gegenstromelektrolytische Isotopenanreicherung im Bereich hoher Elektrolytkonzentrationen mit Hilfe von Trennsäulen mit Kapillareigenschaften^[1]

Von B. A. Bilal (Vortr.) und K. Wagener^[*]

Bei der gegenstromelektrolytischen Stofftrennung ist der Zusammenhang zwischen dem totalen Trennfaktor Q einer Trennsäule, dem elementaren Trennfaktor $1 + \epsilon$ des Prozesses und der theoretischen Bodenzahl n der Säule gegeben durch

$$Q = (1 + \epsilon)^n$$

Einen hohen Trennfaktor bei der Isotopenanreicherung erzielt man demzufolge durch Vergrößerung des Elementareffektes ϵ (hier des relativen Unterschieds der Ionenwanderungsgeschwindigkeit $\Delta u/u$) sowie durch Erhöhung der Bodenzahl n der Säule.

Das Arbeiten bei hohen Elektrolytkonzentrationen bietet eine Möglichkeit, den Elementarrefekt bedeutend zu vergrößern. Durch Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Phase können mitunter große Isotopieeffekte zwischen zwei chemischen Zuständen des fraglichen Elementes erhalten werden, die sich in der Ladung unterscheiden und die somit für eine Trennung der Isotope durch Ionenwanderung ausgenutzt werden können.

Bei einer Trennsäule mit gegebener maximaler Kühlleistung N_{max} muß die anzulegende Feldstärke E nach der Beziehung

$$E_{\text{max}} = (N_{\text{max}}/\lambda)^{1/2}$$

mit steigender spezifischer Leitfähigkeit λ des Elektrolyts vermindert werden. Folglich muß mit einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit (v_L) längs der Säule gearbeitet werden, um die für die Gegenstromelektrolyse notwendige Stationaritätsbedingung

$$E \cdot \bar{u} + v_L = 0$$

aufrecht zu erhalten (\bar{u} = mittlere Beweglichkeit der beiden Isotope).

Für eine Säule der Länge X gilt im Zustand der Endtrennung

$$n = X \cdot v_L / D_{\text{eff}}$$

(D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient der Ionen in der Lösung in Längsrichtung der Säule)

Diese Beziehung zeigt, daß das Arbeiten bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine unvermeidliche Verringerung der Bodenzahl der Säule bedingt. Diesen Nachteil beseitigen wir durch Entwicklung von Trennsäulen mit hoher spezifischer Kühlleistung, in denen die Trennung in Kapillarräumen stattfindet. In diesen Trennsäulen erhöhte sich die Bodenzahl nicht nur durch Anwendung höherer Strömungsgeschwindigkeiten, sondern auch durch Erzielung kleinerer Werte für D_{eff} in den Kapillarräumen.

Wir entwickelten zwei Typen von Trennsäulen. Im ersten nimmt der Trennraum die Form eines Flüssigkeitsfadens im Innern einer Kapillare an, im zweiten – um den Durchsatz zu vergrößern – ist er eine kapillare Flüssigkeitsschicht zwischen zwei parallelen senkrecht stehenden, oben offenen und von außen gekühlten Platten.

Mit Trennsäulen dieser beiden Typen gelang eine schnelle Anreicherung von ^{7}Li in 0,5 N CH_3COOLi -Lösung. Aus der Steigung der Anreicherungskurve läßt sich ein ϵ -Wert errechnen, der um eine Größenordnung höher liegt als der in einer 0,05 N CH_3COOLi -Lösung.

[*] Dr. B. A. Bilal und Priv.-Doz. Dr. K. Wagener
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

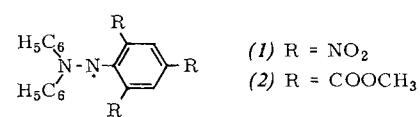
[1] Vgl. K. Wagener u. B. A. Bilal, Z. Naturforsch. 21, 1352 (1966).

Nitrogruppenfreie stabile Triarylhydrazyle

Von D. Braun (Vortr.) und G. Peschk^[*]

Nitrogruppenhaltige Triarylhydrazyle wie 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (1) gehören zu den stabilsten Stickstoffradikalen. Nitrogruppenfreie Triarylhydrazyle waren dagegen abgesehen von dem wenig stabilen Triphenylhydrazyl, das überwiegend als Dimeres vorliegt, bis jetzt nicht bekannt.

Stabile Triarylhydrazyle erhält man jedoch auch, wenn Estergruppen an Stelle der Nitrogruppen in (1) eingebaut werden. 2-(2,2-Diphenylhydrazino)trimesinsäure-trimethylester wird durch Umsetzung von überschüssigem 1,1-Diphenylhydrazin mit 2-Fluortrimesinsäure-trimethylester in Äther dargestellt (Zitronegelbe Kristalle, $F_p = 155-156^\circ\text{C}$). Durch mehrständiges Schütteln der benzolischen Lösung mit einem 10-fachen Überschuß an aktivem Bleidioxid unter Luftausschluß wird das Hydrazyl (2) als schwarze, metallisch glänzende, kristalline Substanz ($F_p = 152^\circ\text{C}$) erhalten. Die benzolische Lösung des Radikals zeigt ein ESR-Spektrum mit 7 Linien.



Solche nitrogruppenfreien Hydrazyle haben besonderes Interesse als Radikalfänger und als Inhibitoren für radikalisch gestartete Polymerisationsreaktionen. Sie enthalten im Gegensatz zu (1) keine retardierend wirkenden Substituenten, die

bei Inhibierungsversuchen eine Unterscheidung zwischen der Reaktion an der Radikalfunktion des Moleküls und an den Nitrogruppen unmöglich machen. Beispielsweise wird die radikalische Polymerisation von Styrol in der Induktionsperiode durch (2) [im Gegensatz zu (1)] bis zum Verbrauch sämtlicher Hydrazylradikale vollständig inhibiert. Die anschließende Polymerisation wird durch (2) nicht mehr beeinflusst, während (1) oder andere Polynitroverbindungen die Polymerisation nach der Induktion stark verzögern.

[*] Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. G. Peschka
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

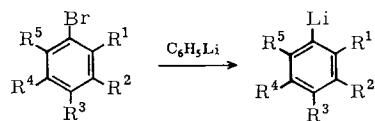
Stabile Nitroaryllithium-Verbindungen

Von P. Buck (Vortr.) und G. Köbrich^[1]

Der Halogen-Metall-Austausch an Nitrobromaromaten verläuft nur bei tiefen Temperaturen (ca. -100 °C) und in THF optimal. Höhere Temperaturen und weniger polare Lösungsmittel begünstigen die Oxidation der eingesetzten Lithium-Verbindung durch die Nitrogruppe. Wegen der ausschließlich induktiven Begünstigung des Halogen-Metall-Austauschs durch die Nitrogruppe werden die besten Ausbeuten an Nitroaryllithium-Verbindungen mit *ortho*-substituierten Nitrobromaromaten erzielt, z. B. 97 % *o*-Nitrophenyllithium aus *o*-Nitrobrombenzol und Phenyllithium, 92 % 2-Methyl-6-nitrophenyllithium aus 2-Brom-3-nitrotoluol.

Bei einer zur Nitrogruppe *m*- oder *p*-ständigen Anordnung des Broms nimmt der Halogen-Metall-Austausch zugunsten der Redox-Reaktion erheblich ab. Im Reaktionsprodukt von *p*-Nitrobrombenzol ist durch Carboxylieren keine Lithium-verbindung nachweisbar.

Bei Di- und Trinitroaromaten tritt als weitere Konkurrenzreaktion die Addition an den aromatischen Ring hinzu, doch kann aus 2,4-Dinitrobrombenzol immerhin bis zu 25 % 2,4-Dinitrobenzoësäure (nach der Carboxylierung) und aus Pikrylbromid maximal 9 % 2,4,6-Trinitrobenzoësäure erhalten werden. Behindert man die koplanare Einstellung der Nitrogruppen untereinander und zum Ring, so kommt der Halogen-Metall-Austausch wieder stärker zum Zuge (s. Tabelle, die Ausbeuten der entstehenden Carbonsäuren).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. (%)
(1)	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃	H	63–77
(2)	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	H	82–85
(3)	H	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	41
(4)	NO ₂	H	H	H	NO ₂	61–67
(5)	NO ₂	Br	H	Br	NO ₂	63
(6)	NO ₂	Br	NO ₂	Br	NO ₂	80–85

Aus (6) entsteht mit überschüssigem Phenyllithium 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trilithiumbenzol neben 2,4,6-Trinitro-3,5-dilithiumbiphenyl.

Nitroaryllithiumverbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. Sie dimerisieren beim Erwärmen und können nach der Oxidation mit Chlorameisensäure-methylester in guten Ausbeuten in 2,2'-Dinitrobiphenylderivate übergeführt werden. Verknüpfungsstelle ist das ehemals metalltragende Kohlenstoffatom.

[*] Dipl.-Chem. P. Buck und Doz. Dr. G. Köbrich
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

Zur Strukturanalyse von Polymeren in Lösung

Von H.-J. Cantow^[*]

Es wurden Kolonnen – davon eine im Mikromästab arbeitende – entwickelt, die eine kontinuierliche Fraktionierung von Polymeren unter Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden ermöglichen. Die Änderung der Lösungsmittelgüte mit der Zeit wird dabei – von einem kritischen Lösungsmittel ausgehend – durch Temperaturprogrammierung erreicht. Die Polymerkonzentration im Eluat wird refraktometrisch registriert^[1]. Die Kolonnen können mit einer kontinuierlich registrierenden Apparatur zur Messung des molekularen Streulichtes kombiniert werden mit dem Ziel, synchron mit dem Trennprozeß die Molekulargewichtsverteilungskurve aufzuzeichnen. Im pseudoidealen Lösungsmittel kann das Molekulargewicht mit einer speziellen optisch-elektronischen Anordnung auch dann direkt bestimmt werden, wenn das Streulicht durch intrapartikuläre Interferenzen geschwächt ist^[1].

Bei Copolymeren kann z. B. die Massenkonzentration refraktometrisch, die chemische Zusammensetzung des Systems UV-spektroskopisch gemessen werden. Gelpermeationschromatographische Untersuchungen^[2] wurden an Blockcopolymeren vom Typ A–B–A und den korrespondierenden Homopolymeren (System Styrol-Butadien) ausgeführt.

Die Bedeutung der Trübungtitration bei der Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung und der chemischen Heterogenität von Polymeren wird diskutiert. Die Lösetitration^[3] ist dabei der konventionellen Fällungtitration überlegen, weil zeitabhängige Verzögerungseffekte praktisch eliminiert werden.

Erste Versuche zur Ermittlung von Trübungskurven im Temperaturgradienten unter Verwendung eines kritischen Lösungsmittels ergaben, daß sich das Verfahren bei guter Trennleistung als Schnellmethode eignet^[4]. Der sich dabei rasch einstellende Trübungsgredient hängt mit der Molekulargewichtsverteilung zusammen.

Die Sequenzlängenverteilung in Copolymeren, insbesondere im System Methacrylsäure-methylester-Methacrylsäure, wurde mittels hochauflösender Kernresonanzspektroskopie untersucht. Kombinierte Untersuchungen an durch Copolymerisation hergestellten und an durch partielle Verseifung von Polymethacrylsäure-methylestern erhaltenen Polymeren erleichtern die Interpretation der Spektren, in denen sich die zu „chemischen“ und die zu „konfigurativen“ Sequenzen gehörenden Resonanzen überlagern^[5].

Schließlich wurde die Unverträglichkeit von Polymeren untersucht, und zwar durch Messung der molekularen Lichtstreuung von ternären Polymer-Polymer-Lösungsmittel-Systemen sowie durch Messung des ersten Trübungspunkts solcher Systeme. Wählt man für das eine Polymere und das Lösungsmittel isorefraktive Komponenten, so gibt der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes des anderen Polymeren ein Maß für die Unverträglichkeit beider Polymeren. Die Abhängigkeit des Θ-Punktes vom Molekulargewicht des mit dem Lösungsmittel isorefraktiven Polymeren wird diskutiert, außerdem dessen Temperaturabhängigkeit. Die Messungen des Trübungspunktes erlauben Voraussagen über die Verträglichkeitsgrenzen – im untersuchten Fall von Polystyrol und Polymethylmethacrylat – auch im festen Zustand^[6].

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg i.Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] H.-J. Cantow, E. Siefert u. R. Kuhn, Chem.-Ing.-Techn. 10, 1032 (1966).

[2] H.-J. Cantow u. C. Stojanov, noch unveröffentlicht.

[3] H.-J. Cantow, Angew. Chem. 76, 350 (1964); H. Giesekus in M. Cantow: Polymer Fractionation. Academic Press, New York 1966.

[4] H.-J. Cantow, noch unveröffentlicht.

[5] E. Klesper, W. Gronski u. H.-J. Cantow, noch unveröffentlicht.

[6] R. Kuhn, H.-J. Cantow u. W. Burchard, Makromolekulare Chem., im Druck.