

einer Organolithium-Verbindung in Petroläther oder Diäthyläther. Dann läßt man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur annehmen, wobei das überschüssige Halogenmethan gasförmig entweicht. Das Gemisch wird mit verdünnter Säure hydrolysiert, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen der

niedrigsiedenden Anteile wird an der Drehbandkolonne, gegebenenfalls im Vakuum, fraktioniert. Die Reaktionsprodukte müssen meistens durch präparative Gaschromatographie nachgereinigt werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z 324]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchung der Selbstdiffusion kleiner Moleküle in einer hochmolekularen Umgebung

Von Robert Kosfeld^[*]

Die Selbstdiffusion ist eine translatorische Bewegung, bei der sich die Moleküle relativ zu ihrer nächsten Umgebung in einer beliebigen Richtung statistischen Gesetzmäßigkeiten gehorchend fortbewegen. Dieser molekularkinetische Prozeß hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ab, die die Struktur des betreffenden Systems bestimmen. Der charakteristische Parameter der Selbstdiffusion ist der Selbstdiffusionskoeffizient (SDK). Seine genaue Kenntnis als Funktion der Temperatur, des Druckes, der Teilchenkonzentration einzelner Komponenten und der Meßdauer erlaubt einen Einblick in die Struktur des untersuchten Systems.

Insbesondere ist die Untersuchung der translatorischen Bewegung kleiner Moleküle in einer polymeren Umgebung von Interesse, da sowohl zahlreiche synthetische als auch biologische Polymere niedermolekulare Verbindungen (etwa als Weichmacher) enthalten. Nun wird nicht nur das polymere Teilsystem einen Einfluß auf die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle haben, sondern auch die Lösungsmittelmoleküle ihrerseits werden die Eigenschaften des polymeren Teilsystems und seine Struktur wesentlich beeinflussen.

Zur Untersuchung derartiger molekularkinetischer Vorgänge haben wir in der Spin-Echo-Technik eine geeignete Methode. Sie bietet zur Bestimmung des SDK eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen Methoden. So werden z. B. die Moleküle oder auch Molekülteile hierbei gekennzeichnet, indem ihre präzedierenden Atomkerne eine bestimmte Phasenlage zueinander erhalten. Im Gegensatz zur Tracer-Methode wird hier das zu untersuchende System wesentlich weniger gestört, so daß die Meßergebnisse in besserer Annäherung die Vorgänge im ungestörten System widerspiegeln.

Auch können in Mehrkomponentensystemen, in denen mehrere Selbstdiffusionsprozesse stattfinden, die einzelnen Vorgänge unabhängig voneinander und gleichzeitig erfaßt werden.

Während die übliche Spin-Echo-Technik zur Bestimmung des SDK zeitlich konstante oder nach dem Vorgehen von Tanner und Stejskal^[1] impulsförmige Feldgradienten gleichen Vorzeichens verwendet, haben wir ein Verfahren mit alternierenden Feldgradientenimpulsen entwickelt^[2]. Diese Methode erlaubt es, den SDK im weiten Bereich zwischen $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu bestimmen. Die kürzeste Diffusionszeit, die zur Zeit mit dieser Apparatur erfaßt wird, beträgt 80 μs . Bei der Anwendung gleichsinniger Gradientenimpulse wird eine minimale Diffusionszeit von etwa 2000 μs erreicht. Mit dieser Methode wurden z. B. diffusionszeitabhängige SDK-Messungen am System Glassintermembran-Benzol durchgeführt und der Effekt der behinderten Diffusion näher untersucht.

Ausführlicher wurde die Temperaturabhängigkeit des SDK von Polystyrol (PST) in einer Lösung mit 85.7 Mol-% deuteriertem Benzol untersucht. Zwischen 40°C und 100°C läßt sich der Diffusionsprozeß durch einen Arrhenius-Ansatz mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E = 3.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschreiben. Für den Diffusionsprozeß bei reinem Benzol wurde die Aktivierungsenergie zu $\Delta E = 3.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des SDK von Benzol in vernetztem und unernetztem PST widmeten wir eine eingehendere Untersuchung. Eine Arrhenius-Darstellung

liefert auch für den SDK des Benzols sowohl in vernetztem als auch in unernetztem PST einen linearen Zusammenhang. Die Aktivierungsenergie steigt mit der Polymerkonzentration von $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis auf $12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in einem System, das noch 25 Gew.-% Benzol enthält. Die Konzentrationsabhängigkeit des SDK von Benzol genügt oberhalb von 60 Gew.-% Benzol einer einfachen Exponentialbeziehung. Eine Auswertung der Meßergebnisse nach der Doolittle-Fujita-Theorie^[3] erlaubt es, das relative freie, wirksame Volumen f und den SDK D_{so} des reinen PST zu bestimmen:

T (°C)	30	40	50	60	70
$f \cdot 100$	5.9	6.1	9.5	7.9	7.9
$D_{so} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$4.6 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$

T (°C)	80	90	100
$f \cdot 100$	8.6	9.6	10.1
$D_{so} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$4.6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{-8}$

Aus druck- und temperaturabhängigen Volumenmessungen bei 90°C ermittelten andere Autoren^[4] für das freie Volumen einen Wert von 0.13. Hierbei wird als freies Volumen das gesamte Volumen, vermindert um das Volumen der Moleküle in dichtester Packung, angesehen. Nun ist hier anzumerken, daß durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen Polymer- und Benzolmolekülen ein zusätzliches Volumen beansprucht wird, das beim Selbstdiffusionsexperiment für die Benzolmoleküle nicht mehr zur Verfügung steht. Hierdurch kann – wenigstens qualitativ – der Unterschied der nach beiden Verfahren bestimmten freien Volumina erklärt werden.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß im Verlauf der Temperaturabhängigkeit des SDK vom reinen PST bei 50°C eine „Unstetigkeit“ beobachtet wird, die auf eine Umlagerung der Phenylkerne im PST zurückgeführt werden kann.

[GDCh-Ortsverband Bochum, am 26. November 1970]
[VB 265]

[*] Doz. Dr. R. Kosfeld
Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59

- [1] J. E. Tanner u. E. O. Stejskal, J. Chem. Phys. 42, 288 (1965).
- [2] B. Groß u. R. Kosfeld, Meßtechnik 7/8, 171 (1969).
- [3] A. K. Doolittle u. H. Fujita, Advan. Polymer Sci. 3, 1 (1961).
- [4] R. N. Haward, H. Breuer u. G. Rehage, Polymer Lett. 4, 375 (1966).

Kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Von Heinz Gerrens^[*]

Mehrere technisch wichtige Kunststoffe wie Butadien-Styrol-Kautschuk oder Emulsions-Polyvinylchlorid werden heute in kontinuierlicher Emulsionspolymerisation hergestellt. Auch bei den Kunststoff-Dispersionen kann man erwarten, daß mit steigender Produktion ein zunehmender Teil in kontinuierlichen

Verfahren erzeugt wird. Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kunststoffe und besonders der Dispersionen hängen stark von den Prozeßvariablen ab: für den Übergang zum kontinuierlichen Verfahren ist daher die Kenntnis der Reaktionskinetik besonders wichtig.

In einer Kaskade von drei praktisch vollständig durchmischten Rührkesseln für kontinuierlichen Betrieb wurde die Emulsionspolymerisation von Styrol und Methylacrylat untersucht^[1]. Teilchenzahl und stationäre Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wurden in Abhängigkeit von Emulgator- und Initiatorkonzentration, mittlerer Verweilzeit und Temperatur gemessen. Die Ergebnisse stimmen beim Styrol relativ gut mit einer Theorie von Gershberg und Longfield^[2] überein. Abweichungen beim Methylacrylat lassen sich qualitativ durch die relativ große Wasserlöslichkeit dieses Monomeren erklären, die die Teilchenbildung direkt aus der wäßrigen Phase und den Übertritt von Radikalen aus einem Latexteilchen in ein anderes begünstigt.

Nach einer Theorie von Matsuura und Kato^[3] können in einem isotherm und kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessel ein instabiler und zwei stabile stationäre Betriebszustände auftreten, wenn die untersuchte Reaktion autokatalytischen Charakter hat. Die Emulsionspolymerisation von Styrol zeigt bei bestimmten Bedingungen eine starke Selbstbeschleunigung durch Einwirkung des Trommsdorff-Effekts. Bei kontinuierlicher Re-

aktion in der dreistufigen Rührkesselskaskade wurden experimentell sechs stabile stationäre Betriebspunkte der Einzelreaktoren und drei stabile Betriebszustände der Gesamtkaskade gefunden^[4]. Ihre Daten stimmen sehr gut mit den Werten überein, die nach der diskontinuierlich gemessenen Zeit-Umsatz-Kurve theoretisch zu erwarten sind. Kurzfristige Erhöhung der Monomerenkonzentration läßt einen der Reaktoren vom einen zum anderen stabilen Betriebspunkt übergehen. Theoretisch sind bei einer Kaskade mit n Reaktoren maximal $n + n(n + 1)/2$ stabile und n labile Betriebspunkte der Einzelreaktoren sowie $n + 1$ stabile Betriebszustände der Gesamtkaskade möglich.

[Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 19. November 1970]
[VB 263]

[*] Dr. H. Gerrens

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ammoniaklaboratorium
67 Ludwigshafen

[1] H. Gerrens u. K. Kuchner, Brit. Polymer J. 2, 18 (1970).

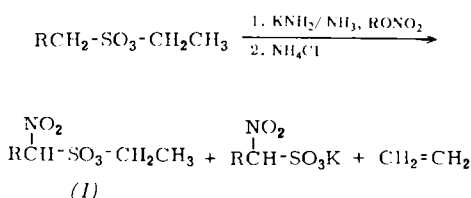
[2] D. B. Gershberg u. J. E. Longfield, Symp. Polymerization Kinetics Catalyst Systems, Part I: 54. Meeting, A.I.Ch.E., New York, 2.-7. Dez. 1961, Preprint.

[3] T. Matsuura u. M. Kato, Chem. Eng. Sci. 22, 171 (1967).

[4] H. Gerrens, K. Kuchner u. G. Ley, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

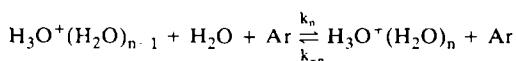
RUNDSCHAU

Die Synthese aliphatischer α -Nitrosulfonsäureester (1), einer neuen Verbindungsklasse, beschreiben H. Feuer und M. Auerbach. Aliphatische Sulfonsäureester reagieren mit KNH_2 und Alkylnitrat in flüssigem NH_3 unter Bildung von (1). Die Ester werden als einzige Verbindungen erhalten, wenn man die Neopentylester einsetzt. Bei Verwendung der Äthylester entsteht z. B. aus dem Butansulfonat nicht nur 1-Nitro-1-butansulfonsäure-äthylester, sondern auch das K-Salz der 1-Nitro-1-butansulfonsäure. Letztere Verbindung entsteht durch β -Eliminierung im Esterteil während der Nitrierung. Die Nitrierung wurde auch erfolgreich auf die Herstellung tertiärer α -Nitrosulfonsäureester übertragen.



/ 159. Meeting Amer. Chem. Soc. 1970, ORGN 101 / -Ma.
[Rd 288]

Bildung und Zerfall von Oxonium-Hydraten verfolgten C. E. Young, D. Edelson und W. E. Falconer in einem Ionen-Driftrohr mit angeschlossenem Flugzeit-Massenspektrometer. Argon-Wasser-Gemische mit 0.5–1.8% Wasserdampfpartialdruck wurden bei Gesamtdrücken von 0.6–3.0 Torr und 337° K untersucht. Die Analyse der in Abhängigkeit vom Druck im Driftrohr und von der Beschleunigungsspannung gemessenen Flugzeiten erlaubt Aussagen über die Kinetik der Reaktionen



Für $n = 1, 2, 3$ betrugen die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 6 \cdot 10^{-28}$, $k_2 = 6 \cdot 10^{-28}$ und $k_3 = 2 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen liegen in der Größenordnung $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. / J. Chem. Phys. 53, 4295 (1970)/-Hz.

[Rd 290]

Die Photoleitfähigkeit von flüssigem Nitrobenzol untersuchten G. Brière und F. Gaspard. Die Autoren verwendeten zwei Versuchsanordnungen. In der einen wird unter dauernder Bestrahlung ($\lambda = 436 \text{ nm}$) die Zeitabhängigkeit des beim kurzzeitigen Anlegen einer Spannung meßbaren Stroms verfolgt; in der anderen Anordnung wird bei dauernd angelegter Spannung die Zeitabhängigkeit des Stroms beim An- oder Abschalten der Beleuchtung gemessen. Bei beiden Versuchen wird die Flüssigkeit gerührt. Der erste Versuch ergibt, daß sich nach einer Zeit von der Größenordnung 10^3 s ein Sättigungsstrom einstellt, der in weiten Grenzen unabhängig von der angelegten Spannung ist: in der Zeiteinheit verschwinden durch Rekombination ebenso viele Ionen wie photochemisch gebildet werden. Wählt man beim zweiten Versuch die Spannung hoch genug, so spielt für das Verschwinden der Ionen die Rekombination keine Rolle mehr, sondern nur noch die Entladung an den Elektroden. Aus der Kombination der Ergebnisse beider Versuche erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination $k_R = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und für die der Dissoziation $k_D = 5.8 \cdot 10^{-1}$. Zum Vergleich: Ionenrekombinationen in wäßriger Lösung gehen etwa 10^{10} -mal schneller. Zusätzlich zur Photodissoziation und Ionenrekombination machen sich auch irreversible Effekte bemerkbar. / Chem. Phys. Lett. 7, 537 (1970)/-Hz.

[Rd 291]

Dissoziationskonstanten von Wasser in Gemischen mit organischen Lösungsmitteln geben E. M. Woolley, D. G. Hurkot und L. G. Hepler an. Es wurden EMK-Werte von Zellen mit Glas- und Ag/AgCl-Elektroden in sauren und alkalischen Lösungen voneinander abgezogen; bei gleicher Zusammensetzung des Lösungsmittels und bei niedriger, ungefähr gleicher Ionenstärke in den beiden Lösungen kann man dann in guter Näherung die Diffusionspotentiale als gleich ansehen. Die $\text{pK}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte für Gemische von Wasser mit Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Äthylenglykol, Aceton und 1,4-Dioxan mit bis zu 60 Gew.-% organischer Komponente werden angegeben; sie steigen im allgemeinen mit steigendem Anteil an organischer Komponente, außer bei Glykol-Wasser-Mischungen. Die Sonderstellung des Glykols kann noch nicht exakt erklärt werden. / J. Phys. Chem. 74, 3908 (1970)/-Hz.

[Rd 292]