

reagiert, bilden sich aus Octaschwefel und Lithiumtetrahydridoborat neben Lithiumsulfid Salze wechselnder Zusammensetzung, die mit Diboran(6) in Diäthyläther



als Hauptprodukt liefern.

Kinetik und Mechanismus des Abbaus von Vinylpolymeren in fester Phase

Von D. H. Everett^[*]

Der Vortrag befaßt sich mit einer Untersuchung von Kinetik und Mechanismus der thermischen Zersetzung von Polyvinylidenchlorid und seinem Copolymer (Saran) mit Polyvinylchlorid in fester Phase. Es sollte geklärt werden, durch welche Reaktionen Chlorwasserstoff freigesetzt wird und wie sich die Struktur der Polymeren im Verlauf des Abbaus ändert. Wir fanden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern durch vorherige UV- oder γ -Bestrahlung sowie durch die chemische Natur der das Polymere umgebenden Gasphase merklich beeinflußt wird. Die Kinetik hängt ferner von morphologischen Faktoren ab. Anhand der beobachteten Kinetik werden mögliche Mechanismen für den Zersetzungsprozeß diskutiert. Die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Kohlenstoffs hängen stark von den Abbaubedingungen ab; es wird versucht, Faktoren zu korrelieren, welche die Struktur des Kohlenstoffs beeinflussen.

[*] Prof. Dr. D. H. Everett
School of Chemistry, University of Bristol
Bristol BS 8 1TS (Großbritannien)

Migration von Hilfsstoffen der Kunststoffverarbeitung aus Folien in Nahrungsfette und Fettsimulanten

Von Karl Figge^[*]

Zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Kunststoffverpackungen für Nahrungsfette wurde die Auswanderung der ^{14}C -markierten Verarbeitungshilfsstoffe Di-n-octyl-[1- ^{14}C]-zinn-dithioglykolsäure-2-äthyl-n-hexylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-[^{14}C]-benzol (Ionox-330- ^{14}C), Stearinsäure-[1- ^{14}C]-amid sowie -n-butylester aus Hart-PVC-, Polystyrol- (PS), Niederdruck-Polyäthylen- (ND-PE) und Hochdruck-Polyäthylen-Folien (HD-PE) untersucht.

Bisherige Ergebnisse: Der Übertritt eines Additivs aus einer Kunststoff-Folie in verschiedene Nahrungsfette wie Biskin, Margarine, Butter, Sonnenblumen- und Olivenöl ist annähernd gleich, der Übergang aus verschiedenen Kunststoffen in ein Nahrungsfett dagegen sehr unterschiedlich.

Als Fettsimulanten sind die Substanzen in Tabelle 1 geeignet.

Die in Tabelle 1 unter Extraktion für PVC aufgeführten Simulanten liefern für HD- und ND-PE viel zu hohe Extraktionswerte. Dasselbe gilt für n-Heptan bei PS und für Diäthyläther bei allen vier Kunststoffen.

[*] Dr. K. Figge
Unilever Forschungsgesellschaft mbH
2 Hamburg-Altona, Behringstraße 154

Die Mengen der in Mono-, Di- und Triglyceride ausgewanderten ^{14}C -markierten Additive und die Gewichtszunahmen der Prüffolien durchlaufen als Funktion der Länge

Tabelle 1. Fettsimulanten.

Kunststoff-Typ	unter den Bedingungen der	
	Migration (20 °C/60 d)	Extraktion (65 °C/5 h)
HD- und ND-PE	MCT [a]	—
PS	MCT, Paraffinöl, Methanol	Cocosfett
PVC	Tricaprin, HCFA-T [b]	Paraffinöl, n-Heptan

[a] Gemisch aus mittelkettigen Triglyceriden.

[b] Gemisch hydrierter, cyclischer Fettsäure-Triglyceride.

der Acylreste Maxima, die bei PVC und PS besonders ausgeprägt sind. Aufgrund dieser Ergebnisse stellten wir ein Fettsimulans her, das Triglyceride mit unterschiedlich lan-

Tabelle 2. Vergleich von Nahrungsfetten und Fettsimulans.

Additiv	Migrierte Additivmenge (%)			
	Biskin	Butter	Cocosfett	Fettsimulans
Ionox-330- ^{14}C	2.1	3.1	2.5	3.1
Stearinsäure-[1- ^{14}C]-amid	5.2	7.1	5.6	7.6

gen Acylresten enthält und als Prüffett für alle Kunststoff-Typen geeignet ist, wie z. B. der Vergleich der Migrationswerte für zwei Additive aus PS in Nahrungsfette und Fettsimulans zeigt (Tabelle 2).

Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexe als Katalysatoren der Hydroformylierungsreaktion

Von Bernhard Fell (Vortr.), Anton Geurts und Edwin Müller^[*]

Bei Untersuchungen über die durch Carbonyleisen-tert.-Amin-Komplexe katalysierte Alkoholsynthese nach Reppe aus Olefinen, Kohlenoxid und Wasser wurde gefunden, daß diese Reaktion durch sehr geringe Mengen cokatalytisch wirksamer Rhodiumverbindungen außerordentlich günstig beeinflußt werden kann. Erst dieses rhodiummodifizierte Katalysatorsystem ermöglicht eine erfolgreiche Übertragung der Synthese auf höhermolekulare Olefine. Die Ergebnisse mit der Reppeschen Alkoholsynthese regten weitere systematische Versuche mit Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexbatalysatoren bei der Hydroformylierung und anderen Olefinreaktionen an. So gelang es, mit erstmals und in reiner Form dargestelltem Hydrido-carbonyl-tris-(tribenzylamin)-rhodium(I) als Katalysator – ähnlich wie dies mit den von Wilkinson et al. beschriebenen entsprechenden Carbonylrhodium-tert.-Phosphan-Komplexen möglich ist – die Hydroformylierung oder auch Hydrierung eines Olefins bereits bei 1 atm Wassergasdruck und Normaltemperatur durchzuführen. Mit anderen Carbonylrhodium-tert.-Amin-Komplexen war eine direkte einstufige Oxoalkoholsynthese schon bei 70–80 °C möglich.

[*] Prof. Dr. B. Fell, Dr. A. Geurts und Dipl.-Chem. E. Müller
Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie und
Petrochemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2