

Befunde mit den Voraussagen der bisherigen Theorie der Gummielastizität verglichen. Die Differenzen sind groß, können aber z.T. quantitativ auf die Wirkung von Verhakungen zurückgeführt werden.

Dazu wurden 20 verschiedene stark vernetzte Vulkanisate eines statistischen Butadien-Acrylnitril(18)-Copolymeren in mehreren Lösungsmitteln gequollen. Dann dehnten wir sie mit verschiedenen Geschwindigkeiten oder untersuchten sie bei mehreren Dehnungsverhältnissen auf die Relaxation der Spannung vor und der Probenlänge nach der Entlastung. Zur Berechnung des Dehnungsverhältnisses kann man außer der Länge der gedehnten Probe nur 0.1 s nach Belastungsbeginn oder beim Dehnen mit $d\lambda/dt = 1 [s^{-1}]$ die Ausgangslänge verwenden. Dasselbe Dehnungsgesetz erhält man aber auch, wenn man nach langer Belastung die Probenlänge durch diejenige dividiert, die man 0.1 s nach Entlastungsbeginn mißt: Die verhakten Fadenmoleküle bilden ein Netzwerk mit austauschfähigen Bindungen.

Man erhält so ein willkürlich ermitteltes Dehnungsgesetz. Es läßt sich näherungsweise nach Mooney auf die Teilmoduli $2C_1$ und $2C_2$ auswerten. $2C_1$ beschreibt die Wirkung von Hauptvalenzvernetzungen, $2C_2$ die von Verhakungen. Beim Anquellen sinkt $2C_2$ mit dem Quadrat der Polymerkonzentration, $2C_1$ aber nur mit der dritten Wurzel. Die Summe von $2C_1$ und $2C_2$ ist bei ungequollenen, mäßig stark vernetzten Proben unabhängig von $2C_1$, weil Vernetzungen die Verhakungen ersetzen. Das Dehnungsgesetz verhakter Ketten ist anders als das der vernetzten. Die Zahl der wirksamen Verhakungen hängt nicht nur von der Belastungszeit ab, sondern aus geometrischen Gründen auch vom Dehnungsverhältnis. Die Ursachen werden diskutiert und liefern eine quantitative Formulierung des tatsächlichen Dehnungsgesetzes.

Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß technisch interessante Elastomere nicht nur als Vulkanisate gute Eigenschaften haben sollen, sondern auch gut verarbeitbar und gut vulkanisierbar sein müssen.

Reaktion von Rückstoßprodukten mit Radikalen

Von Peter Hoffmann (Vortr.), Knut Bächmann, Helmut Klenk, Werner Bögl und K. H. Lieser^[*]

Wir untersuchten die Reaktion von Rückstoßprodukten des Ra-224 mit Alkyradikalen, die durch thermische Zersetzung von Tetraalkylblei gebildet wurden. Das Ra-224 befand sich – eingedampft aus einer 0.2N HCl-Lösung oder aufgedampft – auf einer Goldfolie. Die Produkte der Radikalreaktion wurden durch ein Destillationssystem zur Meßstelle transportiert und γ -spektrometrisch identifiziert. Die chemischen Ausbeuten betrugen 65–90% für Pb-212, 95–100% für Bi-212 und 45–85% für Tl-208 – bezogen auf die Rückstoßausbeuten, die gesondert bestimmt wurden. Diese Versuche konnten mit Inertgasexperimenten verglichen werden, bei denen Wasserstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Aceton, Diäthylketon und unzersetzte Tetraalkylblei-Verbindungen über die Quelle geleitet und zum Transport von Rn-220 benutzt wurden.

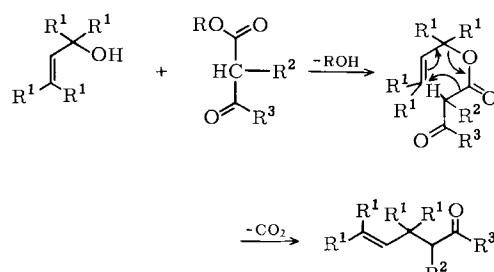
[*] Dr. P. Hoffmann, Dr. K. Bächmann, H. Klenk, Dipl.-Ing. W. Bögl und Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Umsetzung von Allylalkoholen mit Acetessigester-Derivaten (Carroll-Reaktionen)

Von Werner Hoffmann^[*]

Carroll fand, daß Allylalkohole mit Acetessigestern bei 160 bis 200°C unter Alkohol- und Kohlendioxidabspaltung zu γ,δ -ungesättigten Ketonen reagieren^[1]. Diese Umsetzungen haben in der Terpenchemie große Bedeutung erlangt. Beispielsweise werden danach Zwischenprodukte technischer Vitamin-A- und -E-Synthesen hergestellt.

Für diesen Reaktionstyp wird der Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Ausgangsmaterialien aufgezeigt. Dazu werden die Substituenten der Alkohol- und Esterkomponente variiert und die Umsetzungen kinetisch verfolgt.



R = Alkyl
R¹ = H oder Alkyl
R² = H, Cl, Alkyl, COO-Alkyl oder $-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Alkyl}$
R³ = H, Alkyl oder O-Alkyl

Die Reaktionsfähigkeit der Acetessigester-Derivate kann durch Einführung elektronenanziehender Substituenten oder durch verstärkte Enolisierung des Wasserstoffs der Methingruppe gesteigert werden. Bei den Allylalkoholen nimmt die Reaktionsfähigkeit von den tertiären über die sekundären zu den β -substituierten primären ab. Ausgehend von den Produkten dieser Umsetzungen werden einige Synthesen terpenoider Substanzen gezeigt.

[*] Dr. W. Hoffmann
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

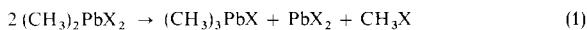
[1] M. F. Carroll, J. Chem. Soc. 1940, 704.

Über den Zerfall von Organobleihalogeniden $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ und Versuche zur Darstellung von dabei intermediär auftretenden Organobleihalogeniden

Von Friedo Huber (Vortr.), Jürgen Gmeiling, Hans-Jürgen Haupt und Helmut Lindemann^[*]

In wäßriger Lösung zerfällt Alkyl_{4-n}PbX_n in Abwesenheit und in Gegenwart von Fremdsalzen MX gemäß der Summengleichung (1), die sich aus einer primären Disproportionierung (2) und einem folgenden Zerfall (3) zusammensetzt (Alkyl = CH₃).

[*] Prof. Dr. F. Huber, Dipl.-Chem. J. Gmeiling,
Dr. H.-J. Haupt und Dipl.-Chem. H. Lindemann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6



(1) verläuft unabhängig von der MX-Konzentration nach 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Polarisierbarkeit des Anions erheblich zu. (2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und läuft als Ligandenaustauschreaktion ab. Der Zerfall von Alkyl₃PbX erfordert höhere Temperaturen. Versuche zur Darstellung der instabilen Intermediärprodukte RPbX₃ (X ≠ Carboxylat) führten zur erstmaligen Präparation von Komplexen der Phenylbleitrihalogenide, z. B. [pyH]₂ [C₆H₅PbCl₅], [(C₆H₅)₄As] [C₆H₅PbCl₄], [(C₆H₅)₄P] [C₆H₅PbBr₄] und von C₆H₅PbCl₃ als Äther-Addukt.

Von großem Nutzen sind Verfahren, die eine Vorhersage von Verteilungskoeffizienten ermöglichen. Für Steroide in ternären Flüssig-Flüssig-Systemen wird von vielversprechenden Ergebnissen berichtet. Die Leistungsfähigkeit der modernisierten Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie zeigt sich z. B. bei der schnellen Trennung von Steroiden, Biociden und nichtionischen Tensiden sowie in der Rückstandsanalyse und der Spurenbestimmung von Steroiden in Urin und Blutplasma.

Kunstharze in Elastomer-Klebmassen

Von Kurt Hultsch^[*]

Kunstharze können in Elastomer-Klebmassen wichtige Funktionen erfüllen. Die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen Harzen und Elastomeren sowie ihre Ursachen werden erörtert und zu einem Überblick zusammengefaßt. Gewissermaßen als feste Lösungsmittel erhöhen die Harze die Klebrigkeit der Elastomeren. Sie können darüber hinaus eine Steigerung der Kohäsion und damit der Wärmefestigkeit von Klebmassen durch eine Art Verstärker-Effekt herbeiführen. Bei Polychloropren ergibt sich außerdem noch die Möglichkeit einer irreversiblen Kohäsionssteigerung durch eine Selbstvernetzung des Elastomeren mit ZnO und MgO. Durch vulkanometrische Versuche wurde gezeigt, daß Harz-Zusätze diesen Vorgang als Verdünnungsmittel einerseits hemmen. Andererseits begünstigen „basenreaktive“ Harze nach ihrer Reaktion mit den Metalloxiden die Vulkanisation vermutlich dadurch, daß die basischen Reaktionspartner nunmehr in homogen gelöster Form vorliegen. Eine Harzvulkanisation ließ sich nicht nachweisen. Das Alterungsverhalten der Klebmassen kann durch Harze ebenfalls beeinflußt werden.

[*] Dr. K. Hultsch
Reichhold-Albert-Chemie AG
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

Fortschritte chromatographischer Methoden: Säulen-Flüssigkeits- und superkritische Fluid-Chromatographie

Von J. K. F. Huber^[*]

In den letzten Jahren wurden neue Formen der Chromatographie entwickelt, bei denen als mobile Phase Gase unter hohem Druck oder superkritische Phasen verwendet werden. Dadurch wurde ein kontinuierlicher Übergang zwischen Gas- und Flüssigkeits-Chromatographie geschaffen. Mit zunehmendem Druck nimmt die Nichtidealität des Trägergases zu, wodurch der Verteilungskoeffizient vom Druck und der Art des Trägergases abhängig wird. Zugleich nimmt auch der Diffusionskoeffizient ab. Besonders jenseits des kritischen Punktes treten starke Änderungen des Verteilungskoeffizienten auf, wobei sich auch seine Temperaturabhängigkeit umkehrt.

An einer Reihe von Beispielen wurde gezeigt, daß der Verteilungskoeffizient durch das Arbeiten mit superkritischen Phasen um zwei Größenordnungen verkleinert werden kann. Auf diese Weise können auch sehr schwerflüchtige Verbindungen, z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Dialkylphthalate, analysiert werden.

Das älteste chromatographische Verfahren, die Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie, erlebt gegenwärtig eine zweite Renaissance. Das ist einerseits die Folge der weiteren Ausarbeitung der Theorie des chromatographischen Prozesses und beruht andererseits darauf, daß die Grenzen der anderen chromatographischen Methoden immer deutlicher werden. Die erweiterte Theorie ermöglicht die Beschreibung aller Formen der Eluierungschromatographie. Die Prüfung der Theorie für den Fall der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie zeigt den Einfluß der Prozeßvariablen auf. Dabei ergibt sich als praktische Schlußfolgerung, daß mit Säulen gearbeitet werden muß, die mit sehr feinkörnigem Material gefüllt sind und vom Eluens relativ schnell durchströmt werden, was hohe Eingangsdrücke erfordert. Prinzipien für die Optimierung der Trennung in bezug auf die Schnelligkeit oder die Verdünnung der Probe können aus der Theorie abgeleitet und experimentell bestätigt werden.

[*] Prof. Dr. J. K. F. Huber
Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit
Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 125 (Niederlande)

Chromdioxidpigmente. Abhängigkeit einiger vor allem magnetischer Eigenschaften von der Teilchengröße

Von Franz Hund^[*]

Es wird zunächst auf die wirtschaftliche Entwicklung der magnetischen Aufzeichnung mit γ-Fe₂O₃-Pigmenten eingegangen. Dann werden γ-Fe₂O₃- und CrO₂-Pigmente in ihrer Eignung als Träger für die magnetische Aufzeichnung verglichen. Die CrO₂-Pigmente können durch thermische Zersetzung von reinem Chromylchlorid, von reiner Chromsäure oder von Chromsäure in Gegenwart von die Teilchengröße steuernden Fremd- oder Eigenmodifikatoren hergestellt werden. Koerzitivkraft und Rauschspannungsabstand hängen von der Teilchengröße der nach dem Hydrothermal-Zweistufenverfahren^[1] hergestellten Chromdioxidpigmente ab. Bei Verwendung von Chromdioxid als Kontakt bei der Luftoxidation von SO₂ und HCl steigt die Ausbeute mit fallender Teilchengröße an.

[*] Dr. F. Hund
Farbenfabriken Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

[1] F. Hund u. W. Abeck, US-Pat. 3371043 (1963/68), Farbenfabriken
Bayer AG.