

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.

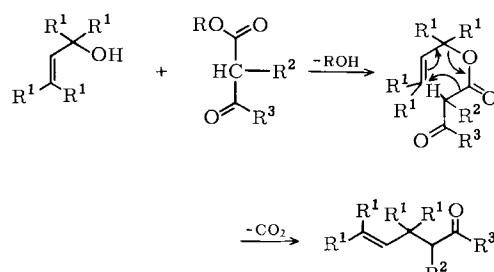
[*] Dr. P. Hoffmann, Dr. K. Bächmann, H. Klenk, Dipl.-Ing. W. Bögl und Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

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.



R₁ = 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 Gmehling, 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. Gmehling,
Dr. H.-J. Haupt und Dipl.-Chem. H. Lindemann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6