

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

## Chemie und Eigenschaften der Kunststoffe\*

Es gibt kaum ein zweites Gebiet der chemischen Technik, das auf eine so stürmische Entwicklung zurückblicken kann wie das Gebiet der organischen Kunststoffe. Dies geht vielleicht am besten aus der nachfolgenden Abb. 1 hervor, die die *Kunststoffentwicklung* im Vergleich zu andern Werkstoffen vorausschauend bis zum Jahre 1975 darstellt. Dabei ist zu bemerken, daß diese Voraus-

Es ist bemerkenswert, daß gerade die Länder mit dem höchsten Lebensstandard, wie die Vereinigten Staaten, die Schweiz, England, Deutschland und Frankreich, den höchsten Kunststoffverbrauch haben – ein Beweis dafür, daß es sich hier nicht etwa um Ersatzstoffe, sondern um überlegene Produkte handeln muß. Diese Überlegenheit gründet sich auf folgende *Eigenschaften*:

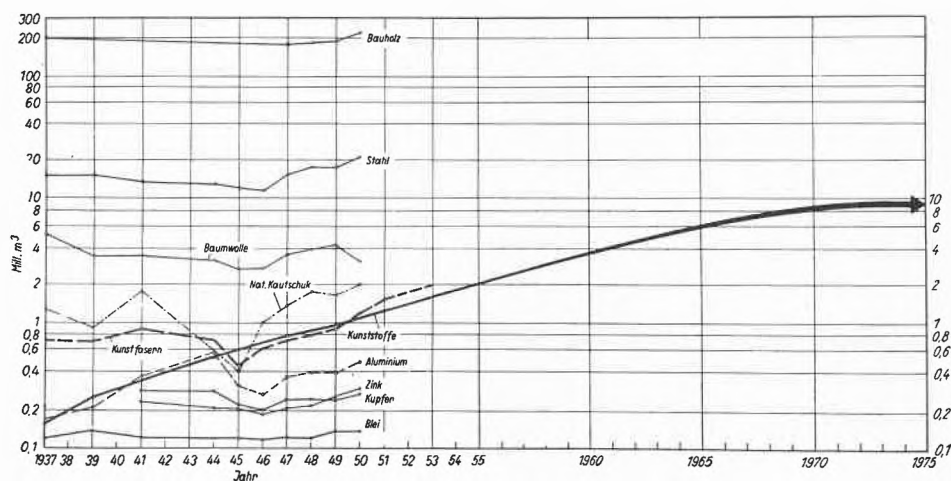


Abb. 1. Jahres-Welterzeugung wichtiger Rohstoffe und Kapazitätsplanung für Kunststoffrohstoffe

schau noch hinter der tatsächlichen Produktion zurückbleibt, insofern, als diese schon im Jahre 1958 etwa 4 Millionen Tonnen erreicht hat. Auf den Kurven ist die Entwicklung in  $m^3$  dargestellt, da nur die Raumerfüllung einen exakten Vergleich bei Werkstoffen ermöglicht.

Der *Kunststoffverbrauch* in den einzelnen Ländern pro Kopf der Bevölkerung ist sehr verschieden, wie Abb. 2 zeigt.

\* Vorgetragen am 18. September 1959 an der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Fribourg.

1. das niedrige spezifische Gewicht;
2. die leichte Verformbarkeit bei niedrigen Drucken und Temperaturen;
3. die ausgezeichneten elektrischen Werte;
4. die Färbbarkeit in beliebigen Tönen;
5. die Beständigkeit gegen fast alle korrodierenden Chemikalien, Säuren, Laugen usw.

sowie eine Reihe weiterer spezieller Eigenschaften, wie Transparenz, gute Haftfestigkeit an andern Werkstoffen usw.

Infolge des niedrigen spezifischen Gewichts ist der Einsatz von Kunststoffen überall dort von großer Be-

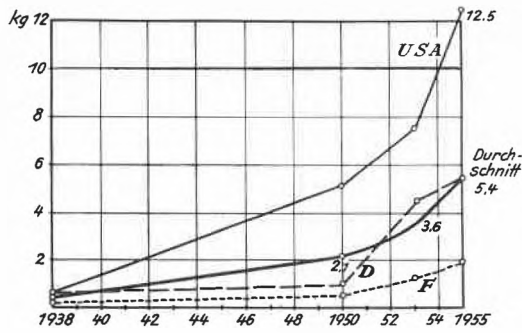


Abb. 2. Kunststoffverbrauch je Kopf der Bevölkerung

deutung, wo es auf die Verminderung der toten Last ankommt, vor allen Dingen im Automobil- und Flugzeugbau. In jedem modernen Auto sind über fünfzig Teile aus Kunststoffen gefertigt, und die Verwendung von Kunststoffen im Flugzeugbau kann bei den Großflugzeugen mehrere Tonnen betragen. Infolge der guten elektrischen Werte haben die Kunststoffe auch auf dem Gebiet der Elektrotechnik eine ausgedehnte Anwendung erfahren und gewisse Neuentwicklungen, wie z. B. das Fernsehen, Radar und ganz allgemein die Hochfrequenztechnik, erst auf den heutigen Stand gebracht.

Wie sich die *Anwendungsgebiete* der Kunststoffe auf die einzelnen Industrien verteilen, geht aus nachfolgender Übersicht hervor:

Kunststoffverarbeitende Industrie . . . . .	43,8 %
Elektrotechnische Industrie . . . . .	30,7 %
Musikinstrumente, Spielwaren, Sportartikel . . . . .	5,9 %
Lederverarbeitende Industrie . . . . .	5,4 %
Papierindustrie . . . . .	4,3 %
Eisen-, Blech- und Metallwarenindustrie . . . . .	3,7 %
Feinmechanische und optische Industrie . . . . .	3,5 %
Schuhindustrie . . . . .	0,6 %
Verschiedene Industrien . . . . .	2,1 %

Die Kunststoffchemie ist ein *Zweig der makromolekularen Chemie*, deren Erschließung auf den grundlegenden Arbeiten von HERMANN STAUDINGER beruht. Es ist kein Zufall, daß die stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet mit der Aufklärung der Konstitution der wichtigsten Naturstoffe in den Jahren nach 1925 zusammenfällt. Die Verleihung des Nobelpreises an H. STAUDINGER hat die Bedeutung seiner Pionierarbeiten für das Gesamtgebiet der Chemie deutlich unterstrichen. Auf Grund dieser Untersuchungen wissen wir heute, daß viele natürliche Werkstoffe und alle Kunststoffe makromolekulare, d. h. aus großen Molekülen bestehende Gebilde darstellen, deren Molekulargewichte zwischen etwa 10000 und mehreren Millionen schwanken. Mit dem makromolekularen Aufbau ist das Auftreten von neuen Eigenschaften verbunden, die bei niedermolekularen Stoffen nicht auftreten. Zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand tritt ein *plastischer Bereich* auf, in dem die Makromoleküle beweglich zu werden beginnen,

wodurch der Kunststoff unter der Einwirkung von Hitze und Druck verformbar wird. Dieser Zustand, der für die makromolekularen Verbindungen eigentümlich ist, kann als der vierte Aggregatzustand der Materie bezeichnet werden. Er ist von der chemischen Struktur des Kunststoffes abhängig. Dementsprechend kann der Gebrauchsbereich der Kunststoffe in verhältnismäßig weiten Grenzen schwanken, wie aus der nachfolgenden Übersicht hervorgeht (Abb. 3). Damit wird es möglich, die Eigenschaften eines Kunststoffes durch Variation der Ausgangsstoffe auf die Verwendung weitgehend abzustimmen.

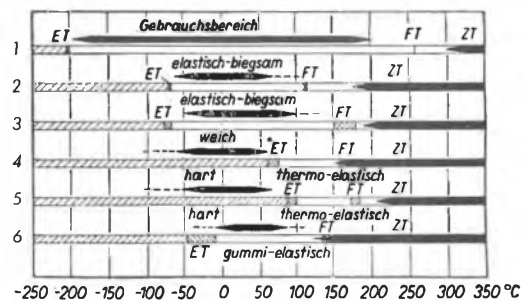


Abb. 3. Zahlen links: 1 Polytrifluorchloräthylen, 2 Polyäthylen, 3 Polyisobutylene, 4 Polyvinylchlorid, 5 Polymethacrylat, 6 weichegemachtes Polyvinylchlorid

Bei der chemischen Synthese von Kunststoffen kann der Bau der Makromoleküle weitgehend beeinflusst werden. Durch lineare Verknüpfung der Bausteine erhält man Kunststoffe aus langen Fadenmolekülen, die durch Verstrecken unter Parallelorientierung kristalline Struktur annehmen, wodurch gewisse mechanische Eigenschaften, wie die Reißfestigkeit, stark erhöht werden. Ein derartiger Aufbau liegt beispielsweise bei den synthetischen Fasern vor. Andererseits kann man durch teilweise oder vollständige Vernetzung mittels Brückenbindungen gummi-elastische bis harte Produkte herstellen, die mit fortschreitender Vernetzung schwerer verformbar und unlöslich werden. Die aus linearen Makromolekülen aufgebauten Kunststoffe bleiben immer thermoplastisch, d. h. durch Druck und Hitze verformbar, während die vernetzten Produkte nachträglich nicht mehr umgeformt werden können. Daher müssen sie in einem Vorstadium, in dem sie noch thermoplastisch sind, hergestellt und erst durch einen nachträglichen Härteprozeß in der Hitze in die endgültige Form gebracht werden (härtbare Harze, Thermodule).

Kunststoffe können auf verschiedene Weise hergestellt werden:

1. Durch *Umwandlung makromolekularer Naturstoffe*, insbesondere der Cellulose. Hierher gehören z. B. Celluloid, Acetylcellulose, Vulkanfaser und Cellophan.
2. Durch *Polymerisation*, d. h. durch Aneinanderketten vieler ungesättigter kleiner Moleküle, wie Äthylen, Styrol usw.

3. Durch *Polykondensation*, wobei polyfunktionelle kleine Moleküle miteinander unter Austritt von Verbindungsbestandteilen, wie Wasser usw., zu einem Makromolekül vereinigt werden.
4. Durch *Polyaddition*, wobei ebenfalls kleine Moleküle unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zu einem Makromolekül zusammengebaut werden.

Von den *Polymerisationsprodukten* sind technisch wichtig das *Polyäthylen* (Elektrotechnik, Haushaltartikel, Kabel, Rohre, Flaschen usw.), das *Polystyrol* (Spritzgußartikel aller Art, Elektrotechnik, Haushalt) und das *Polypropylen* (für die gleichen Anwendungszwecke); ferner das *Polyvinylchlorid* in harter Form für Rohre, Folien, säurefeste Auskleidungen und in weichgemachter Form für Schläuche, Haushaltartikel, Kabel und Weichfolien. Infolge seiner außerordentlichen Transparenz hat auch das *Polymethacrylat* als organisches Glas (Flugzeugbau, Reklameartikel usw.) Bedeutung gewonnen. Schließlich sollen noch das *Polyacrylnitril* für Kunstfasern (Orlon) und seine vielen Mischpolymerisate sowie das *Polyisobutylen* als weiche, gummiartige Masse für Kabel, Autoschläuche und Behälterauskleidungen genannt werden. Auf dem Anstrichgebiet spielen das *Vinylacetat* und die *Polyacrylester* in Form der wässrigen Dispersionen eine große Rolle. Fluorierte Polyvinylverbindungen, wie das *Polytetrafluoräthylen* und das *Polytrifluorchloräthylen*, zeichnen sich durch besondere Wärmebeständigkeit aus. Die *Polyvinyläther* haben als Klebstoffe und Appreturmittel für Textilien Anwendung gefunden.

Unter den *Polykondensationsprodukten* finden die aus Phenol und Formaldehyd erhältlichen *Phenoplaste* in der Elektrotechnik (Telephonhörer, Lichtschalter usw.) vielseitige Anwendung. Das gleiche gilt für die aus Harnstoff bzw. Melamin und Formaldehyd erhältlichen

*Aminoplaste*. In neuerer Zeit finden die mit Glasfasern verstärkten *Polyester* aus ungesättigten Dicarbonsäuren und Glykolen in Kombination mit polymerisationsfähigen Vinylverbindungen (Styrol usw.) für die Herstellung großoberflächiger Gebilde als Konstruktionsmaterial weitgehende Verwendung. Die größte Bedeutung unter den Polykondensaten besitzen vielleicht die *Polyamide*, die nicht nur als Kunststoffe, sondern auch als Spinnfasern außergewöhnliche Eigenschaften besitzen. Das gleiche trifft auf die *Silicone* zu, die sowohl in Form von Ölen wie als Fette und Elastomere Verwendung finden.

Die wichtigsten *Polyaddukte* sind die *Polyurethane* aus Polyisocyanaten und Polyalkoholen, deren Bedeutung besonders auf dem Gebiet der Schaumstoffe liegt, und die *Polyepoxyde*, die das Gebiet der Gießharze, das Lackgebiet u. a. stark bereichert haben.

Bei den unerschöpflichen Möglichkeiten der chemischen Synthese ist mit einer weiteren Entwicklung des Kunststoffgebiets zu rechnen. Bei richtigem Einsatz sind die Kunststoffe den natürlichen Werkstoffen in vieler Hinsicht überlegen. Dabei darf nicht vergessen werden, daß fast alle linear gebauten Kunststoffe hochwertige Textilfasern liefern, die das Sortiment der bekannten Naturfasern in wertvoller Weise ergänzen. Als Rohstoff für die Kunststoffherstellung tritt das Rohöl (Petrochemie) immer mehr in den Vordergrund. Durch die geplanten Pipelines wird auch die Schweiz in das Versorgungsnetz einbezogen und dadurch die Basis für eine verstärkte Kunststoffproduktion geschaffen. Die darin liegenden Möglichkeiten für die Entwicklung der schweizerischen Kunststoffchemie zu nützen, ist das Gebot der Stunde.

H. HOPFF

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

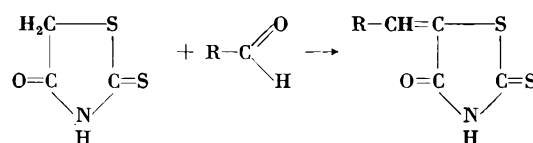
## Zum Nachweis biologisch aktiver Aldehyde\*

Gemäß einer Hypothese von GLOVER ist neben dem Hauptweg der Vitamin-A-Bildung, d. h. der Spaltung des  $\beta$ -Carotins an der 15,15'-Bindung in zwei gleiche Hälften, ein Nebenweg zu postulieren, der über verschiedene Carotinoid-aldehyde, schließlich über das Retinen ebenfalls zum Vitamin A führen sollte.

Diese Vorstellung erfährt eine starke Stütze durch die Erkenntnis, daß außer den bisher bekannten größeren Gruppen von Carotinoiden – Kohlenwasserstoffen, Hydroxyverbindungen, Epoxyden, Säuren und Ketonen – auch eine große Gruppe von Carotinoid-aldehyden in der Natur vorkommt.

Es handelt sich dabei meist um Spurencarotinoide, die nur mit besonderer Methodik (Dünnschichtenchromato-

### Rhodaenderivate von Carotinoid-aldehyden



### I. Absorptionsbande in $\text{CS}_2$

Aldehyde Rhodaenderivate

R = $\beta$ -Apo-8'-carotinylden	526 m $\mu$	621 m $\mu$
R = Retinylden	380 m $\mu$	507 m $\mu$

Erfassungsgrenze: 0,1 bis 0,03  $\gamma$  Aldehyd

graphie nach STAHL, Identifizierung als  $^{14}\text{C}$ -markierte Semicarbazone, usw.) nachgewiesen werden können.

Als besonders wertvoll für den Nachweis der weniger stark gefärbten Carotinoid-aldehyde erwies sich die Verwendung von Rhodanin. Dieses Reagens bildet auch

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 21. November 1959 an der 3. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Basel.

mit den farblosen oder fast farblosen Carotinoid-aldehyden mit 15 bis 20 C-Atomen tiefgefärbte Kondensationsprodukte. Diese lassen sich auch auf der Platte erzeugen: Das entwickelte Plattenchromatogramm wird zunächst mit einer alkoholischen Rhodaninlösung und hierauf mit wäßrigem konzentriertem Ammoniak oder konzentriertem NaOH besprüht.

Mit dieser Methodik ist es gelungen, das Vorhandensein des  $\beta$ -Apo-8'-carotinal in der Darmschleimhaut, wenn auch in äußerst kleinen Mengen, so doch eindeutig nachzuweisen.

Von besonderem Wert ist das neue Reagens bei Untersuchungen über das Retinen: Dieses läßt sich rasch und sicher in Augenextrakten nachweisen. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,03  $\gamma$ . Einigermaßen überraschend ist der Befund, daß Retinen in wechselnden Mengen auch in der Leber vorkommt.

Es erhebt sich die Frage, ob dem Retinen neben seinen Funktionen beim Sehprozeß nicht noch weitere physiologische Bedeutungen zukommen.

A. WINTERSTEIN und B. HEGEDÜS  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

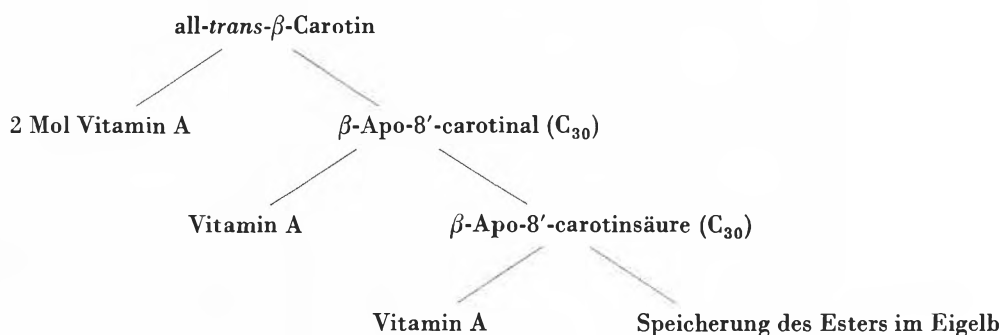
### Zum Stoffwechsel von $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ )\*

Für den im Tierkörper vor sich gehenden Übergang von all-trans- $\beta$ -Carotin in Vitamin-A-Alkohol wurden bisher in der Literatur zwei Reaktionsschemen vorgeschlagen. Nach dem ersten wird all-trans- $\beta$ -Carotin symmetrisch gespalten, wobei ein  $\beta$ -Carotin-Molekül in zwei Vitamin-A-Moleküle übergeht, nach dem zweiten Reaktionsschema wird  $\beta$ -Carotin einseitig anoxydiert, wobei als erstes Reaktionsprodukt  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) entstehen sollte<sup>1</sup>. Für das Vorliegen des ersten Reaktionsweges spricht die Tatsache, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen 0,33  $\gamma$   $\beta$ -Carotin 0,3  $\gamma$  Vitamin-A-Alkohol ersetzen können. Für das Vorliegen des zweiten Reaktionsweges konnten bis vor kurzem nur theoretische Gründe vorgebracht werden. Mit dem Auffinden von  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) in der Natur gewinnt diese zweite Reaktionsfolge jedoch an realer Bedeutung.  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) ist in der Natur ubiquitär verbreitet, jedoch stets in sehr kleinen Mengen. Beim Abbau von  $\beta$ -Carotin muß diese Stufe demnach sehr rasch durchschritten werden. Werden dem Organismus größere Mengen  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) angeboten, so ist es durchaus möglich, daß sich dies in quan-

Im kurativen Wachstumsversuch bei der Ratte hat  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) 72% der Wirkung von reinem all-trans- $\beta$ -Carotin. Vitamin-A-frei ernährte Ratten speichern nach Gaben von  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) Vitamin A in der Leber. Der Übergang von  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) in Vitamin A ist damit unbestritten. Die Verbindung muß als natürliches Provitamin A angesprochen werden.

Verfüttert man an Legehennen  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ), so läßt sich im Eidotter ein gelbes Pigment nachweisen, das wir als einen Ester der  $\beta$ -Apo-8'-carotinsäure ( $C_{30}$ ) identifizieren konnten.  $\beta$ -Apo-8'-carotinsäure ( $C_{30}$ ) selbst hat ebenfalls Vitamin-A-Wirkung, diese beträgt aber nur 24% derjenigen von reinem all-trans- $\beta$ -Carotin. Auch nach Verfütterung von  $\beta$ -Apo-8'-carotinsäure ( $C_{30}$ ) an Vitamin-A-Mangelratten läßt sich in den unverseifbaren Fraktionen der Lebern Vitamin A nachweisen, so daß auch diese Verbindung als natürliches Provitamin A angesprochen werden muß.

Für das Huhn halten wir auf Grund der vorliegenden Ergebnisse folgenden Abbauweg von  $\beta$ -Carotin als erwiesen:



titativer Hinsicht anders verhält als die geringen stets vorhandenen Mengen; in qualitativer Hinsicht dürfte jedoch kaum ein Unterschied bestehen.

\* Vorläufige Mitteilung, Vorgetragen am 21. November 1959 an der 3. Tagung der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie in Basel.

<sup>1</sup> J. GLOVER und E. R. REDFEARN, *Biochem. J.* 58 (1954) XV.

In welchem Ausmaß die einzelnen Stoffwechselwege besprochen werden, läßt sich heute noch nicht abschätzen. Die Bildung größerer Mengen  $\beta$ -Apo-8'-carotinsäureester kommt offenbar nur zustande bei Erhöhung des  $\beta$ -Apo-8'-carotinal-Pools durch mit der Nahrung zugeführtes  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ).

Interessant ist die Tatsache, daß  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) vom Organismus überhaupt resorbiert wird.

Die Resorption der Carotinoide ist für viele Tierarten sehr spezifisch. Füttert man Legehennen mit einer carotinoidfreien Diät, so verschwindet die Färbung der Eidotter recht bald. Nach Zufütterung von  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) erscheint die gelbe Farbe des Dotters wieder. Bleibt die täglich zugeführte Menge an  $\beta$ -Apo-8'-carotinal ( $C_{30}$ ) unverändert, so erreicht die Farbintensität

nach etwa zehn Tagen ein Plateau. Die Höhe des Plateaus steigt bei niederen Carotinoidzufuhren mit der zugeführten Menge linear an. Die Legehenne erweist sich damit als besonders geeignetes Laboratoriumstier für das Studium von Resorptionsfragen.

G. BRUBACHER, U. GLOOR und O. WISS

Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

## Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf Wasserstoffionen-Übertragungsreaktionen \*

Bei den meisten säurekatalytischen Reaktionen ist die Wasserstoffionen-Übertragung nicht geschwindigkeitsbestimmend. Das Proton wird in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht an das Substrat S angelagert, und die konjugierte Säure  $SH^+$  reagiert in einem darauffolgenden langsamen Schritt weiter. Solche Reaktionen verlaufen in  $D_2O$  schneller als in  $H_2O$ , weil  $SD^+$  in  $D_2O$  schwächer dissoziiert ist als  $SH^+$  in  $H_2O$ <sup>1,2</sup>. Es existieren jedoch auch Fälle, in denen durch kinetische Untersuchungen sichergestellt ist, daß die Wasserstoffionen-Übertragung im Reaktionsmechanismus die langsame und geschwindigkeitsbestimmende Stufe bildet<sup>1-7</sup>. (Das tritt meist beim Angriff von  $H^+$  auf ein C-Atom ein.) Soweit bei solchen Reaktionen der Lösungsmittel-Isotopeneffekt überhaupt gemessen worden ist, verläuft der durch  $D_3O^+$  katalysierte Umsatz in  $D_2O$  langsamer als der durch  $H_3O^+$  katalysierte Umsatz in  $H_2O$  ( $k_H/k_D > 1$ )<sup>7</sup>. Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß das auf Grund der tieferen Nullpunktenergie der O-D-Bindung in  $D_3O^+$  im Vergleich zur O-H-Bindung in  $H_3O^+$  zu erwarten ist. Diese Deutung stellt eine weitgehende Vereinfachung des Problems dar. Um wirklich beurteilen zu können, zwischen welchen Grenzen  $k_H/k_D$  liegen muß, sind nicht nur die Nullpunktenergien der Valenzschwingungen in  $H_3O^+$ , sondern die Isotopeneffekte auf die Bewegungen aller Freiheitsgrade sowohl in  $H_3O^+$  ( $D_3O^+$ ) als auch in den Übergangszuständen der betreffenden Reaktionen zu betrachten<sup>8</sup>. Für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen wäre ein zuverlässiges Kriterium von hohem Wert, das eine Entscheidung zwischen vorgelagertem Säure-Base-Gleichgewicht einerseits und geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung andererseits ermöglicht. So erscheint eine eingehende Untersuchung dieses Problems gerechtfertigt.

\* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 26. November 1959.

<sup>1</sup> O. REITZ, in G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, Band II: *Katalyse in Lösungen*, Wien 1940.

<sup>2</sup> K. B. WIBERG, *Chem. Rev.* 55 (1955) 713.

<sup>3</sup> F. A. LONG und M. A. PAUL, *Chem. Rev.* 57 (1957) 935.

<sup>4</sup> C. EABORN, *J. Chem. Soc.* 1956, 4858.

<sup>5</sup> A. J. KRESCE und Y. CHIANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5509.

<sup>6</sup> A. V. WILLI, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 433.

<sup>7</sup> A. V. WILLI, *Z. Naturforsch.* 13a (1958) 997. Dort weitere Referenzen.

<sup>8</sup> S. KORMAN und V. K. LAMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 1403, Fußnote.

Nach der EYRINGSchen Theorie<sup>9</sup> gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k = \kappa (RT/N_L h) (Q^\ddagger / Q_{H_3O^+} \cdot Q_S) \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (1)$$

Die  $Q_s$  sind die Zustandssummen (Verteilungsfunktionen). In  $Q^\ddagger$  für den Übergangszustand ist wie üblich<sup>9</sup> der Faktor für den Freiheitsgrad der Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate nicht enthalten. Unter der Annahme, daß Transmissionskoeffizienten  $\kappa$  und Potentialflächen unverändert bleiben, erhält man für den Isotopeneffekt:

$$k_H/k_D = Q_{D_3O^+} \cdot Q_H^\ddagger / Q_{H_3O^+} \cdot Q_D^\ddagger. \quad (2)$$

Dabei ist:

$$\begin{aligned} Q &= Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vibr} \\ &= (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \times (8\pi^2 k T / h^2)^{3/2} \cdot (\pi ABC)^{1/2} \cdot s^{-1} \\ &\quad \times \prod_i [e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})]. \quad (3) ** \\ u_i &= h c \nu_i / k T. \end{aligned}$$

Für die Trägheitsmomente gilt:

$$A_{D_3O} / A_{H_3O} = B_{D_3O} / B_{H_3O} = C_{D_3O} / C_{H_3O} = 2. \quad (4)$$

So erhält man:

$$Q_{D_3O} / Q_{H_3O} = (22/19)^{3/2} \times 2^{3/2} \times \prod_i [e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})]. \quad (5)^+$$

Unter Benutzung der von FALK und GIGUÈRE<sup>11</sup> in wässriger Lösung gemessenen IR-Frequenzen von  $H_3O^+$  und  $D_3O^+$  ergibt sich:

$$Q_{D_3O} / Q_{H_3O} = 3,535 \cdot e^{2255/T}. \quad (6a)$$

Wegen der bei Vorhandensein von H-Brücken zu erwartenden starken Anharmonizität sind die experimentellen

\*\* Wegen des approximativen Charakters dieser Berechnungen ist eine Berücksichtigung der Abweichungen von der klassischen Rotations-Verteilungsfunktion nicht notwendig.

+ Eine Anwendung der Gleichung von BIGELEISEN<sup>10</sup>, in der mit Hilfe der TELLER-REDLICHschen Produktregel die Faktoren mit den Massen- und Trägheitsmomentsverhältnissen durch Frequenzverhältnisse substituiert sind, erscheint hier nicht zweckmäßig, da für  $H_3O^+$  und  $D_3O^+$  die Trägheitsmomente besser bekannt sind als die Frequenzen. Für den Übergangszustand sind weder Frequenzen noch Kraftkonstanten bekannt.

<sup>9</sup> S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.

<sup>10</sup> J. BIGELEISEN, *Advances Chem. Physics* 1 (1958) 18.

<sup>11</sup> M. FALK und P. A. GIGUÈRE, *Canad. J. Chem.* 35 (1957) 1195.

$\nu/2$  kleiner als die zugehörigen Nullpunktsterme, so daß Gl. (6a) sicher zu niedrige Werte liefert.

Eine zuverlässigere Funktion erhält man mit Hilfe der experimentell zugänglichen Gleichgewichtskonstante  $L$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{D}_2\text{O}]^3 / [\text{D}_3\text{O}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3 = L. \quad (7)$$

$$L = 11,0 \text{ in Lösung bei } 25^\circ\text{C}^{12}.$$

$Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}}$  ist aus spektroskopischen Daten für den Gaszustand<sup>13</sup> exakt berechenbar. Korrektur des Wertes bei  $25^\circ\text{C}$  für die flüssige Phase mit Hilfe des Dampfdruckverhältnisses<sup>14</sup>  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{D}_2\text{O}} = 1,16$  ermöglicht die Berechnung eines für diese Temperatur in Lösung gültigen Wertes für  $Q_{\text{D}_3\text{O}^+}/Q_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Unter der (nicht ganz richtigen) Annahme, daß der prä-exponentielle Faktor 3,535 auch für die Lösung bei allen Temperaturen gilt, ergibt sich:

$$Q_{\text{D}_3\text{O}^+}/Q_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,535 \cdot e^{2579/T}. \quad (6b)$$

Zur Berechnung von  $Q_{\text{H}^+}^\ddagger/Q_{\text{D}^+}^\ddagger$  für den Übergangszustand  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+ \dots \text{S}$ , der hier als linear betrachtet wird, sind 3 Translationen, 3 Rotationen und 12 innere Freiheitsgrade zu berücksichtigen. (Die 3  $n_s - 6$  inneren Freiheitsgrade von S sollten sich bei Ersatz von  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+$  durch  $\text{D}_2\text{O} \dots \text{D}^+$  nicht verändern.) Im Allgemeinfall sind die Bewegungen aller Partikeln mehr oder weniger miteinander gekoppelt. Doch da  $m_{\text{H}} \ll m_{\text{H}_2\text{O}} \ll m_{\text{S}}$  (MG von S  $> 100$ ), können die Bewegungen von  $\text{H}_2\text{O} \dots$ ,  $\text{H}^+$  und S praktisch als unabhängig voneinander betrachtet werden, sofern im Übergangszustand mindestens eine der beiden Bindungen zum  $\text{H}^+$  nur noch schwach ist. Dann handelt es sich bei den 12 inneren Freiheitsgraden um: die Bewegung von  $\text{H}^+$  auf der Verbindungslinie zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und S (entspricht dem Übergang über den Gipfel des Potentialberges und ist in der Zustandssumme nicht zu berücksichtigen), die beiden Schwingungen von  $\text{H}^+$  senkrecht zur Verbindungslinie, Schwingungen von  $\text{H}_2\text{O} \dots$  (bzw.  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+$ ) parallel zu den 3 Koordinationsachsen, Rotation von  $\text{H}_2\text{O} \dots$  um die durch die Verbindungslinie gebildete Achse, die symmetrische und die antisymmetrische OH-Streckschwingung der  $\text{H}_2\text{O} \dots$ -Gruppe sowie die Deformations-, die «Wagging»- und die «Twisting»-Schwingung dieser Gruppe.

Wenn größere Massen bewegt werden und wenn die Kraftkonstanten klein sind, dann sind auch die Frequenzen der Schwingungen klein. In solchen Fällen darf man die klassische Verteilungsfunktion  $kT/hc\nu$  anwenden. Die Beiträge der betreffenden Freiheitsgrade zum Isotopeneffekt sind dann gleich den Wurzeln aus den Verhältnissen der bewegten Massen und werden durch die spezielle Natur des Übergangszustandes (in bezug

auf Atomabstände und Kraftkonstanten) praktisch nicht beeinflusst. Auf Grund unseres Modells können Unterschiede im Isotopeneffekt von Reaktion zu Reaktion die folgenden Ursachen haben:

- Die seitliche Bewegung des übergehenden  $\text{H}^+$  kann entweder sehr wenig gehemmt sein (Faktor 1/2 für beide Freiheitsgrade zusammen) oder es wirkt im andern Extremfall eine Rückstellkraft mit dem Maximalwert für die C-H-Deformation<sup>15</sup> bzw. für die O-H-Deformation, je nachdem, welche Bindung die weitaus festere ist. Dann resultiert ein Exponentialfaktor  $e^{-a/T}$  als Komponente von  $Q_{\text{H}^+}^\ddagger/Q_{\text{D}^+}^\ddagger$ , der durch die Nullpunktenergie-Differenzen der beiden Schwingungen bestimmt wird. (Sofern sowohl von  $\text{H}_2\text{O} \dots$  als auch von S nicht vernachlässigbare Rückstellkräfte auf  $\text{H}^+$  einwirken, dann ist die Bewegung von  $\text{H}^+$  mit derjenigen von  $\text{H}_2\text{O} \dots$  gekoppelt, und der Beitrag der beiden Freiheitsgrade zum Verhältnis  $Q_{\text{H}^+}^\ddagger/Q_{\text{D}^+}^\ddagger$  weicht wiederum weniger von 1 ab.)
- Für die inneren Bewegungen von  $\text{H}_2\text{O} \dots$  gelten in einem Extremfall die gleichen Kraftkonstanten wie in  $\text{H}_3\text{O}^+$  und im andern die gleichen Kraftkonstanten und damit die gleichen Nullpunktenergien wie in  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei im letzteren Falle aus den «Wagging»- und «Twisting»-Bewegungen freie Rotationen (oder genauer Präzessionsbewegungen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipols im Feld der  $\text{H}^+$ -Ladung) werden, da keine kovalente Bindung zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}^+$  mehr besteht. Die Frequenzen der O-H-Streckschwingungen und damit die Nullpunktenergie-Differenzen sind für  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) höher als für  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{D}_3\text{O}^+$ ), so daß bei Ähnlichkeit der  $\text{H}_2\text{O} \dots$ -Gruppe des Übergangszustandes mit  $\text{H}_2\text{O}$   $Q_{\text{H}^+}^\ddagger/Q_{\text{D}^+}^\ddagger$  und damit  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  kleiner wird als im erstgenannten Extremfall.

Bei Annahme der unter a) und b) an zweiter Stelle genannten Extremfälle läßt sich eine untere Grenze für den Isotopeneffekt berechnen. Sie beträgt:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1,73 \text{ bei } 25^\circ\text{C} \text{ und}$$

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1,65 \text{ bei } 50^\circ\text{C}.$$

Eine obere Grenze für den Isotopeneffekt erhält man unter der Annahme, daß im Übergangszustand die Nullpunktenergie einer O-H-Valenzschwingung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  weggefallen ist, während nur eine sehr lockere Bindung zwischen  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+$  und S besteht. Zur Berechnung der Nullpunktenergie-Differenz wird die in festem  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$  beobachtete Raman-Frequenz<sup>16</sup> benutzt. Diese ist für die Anwendung auf Lösungen vermutlich etwas zu hoch. Es resultiert:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \leq 9,64 \text{ bei } 25^\circ\text{C} \text{ und}$$

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \leq 8,08 \text{ bei } 50^\circ\text{C}.$$

<sup>12</sup> E. LEE PURLEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 263. Dort weitere Referenzen.

<sup>13</sup> G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, New York 1945, S. 282.

<sup>14</sup> R. L. COMBS, J. M. GOOGIN und H. A. SMITH, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1000.

<sup>15</sup> W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Darmstadt 1954, S. 213.

<sup>16</sup> R. C. TAYLOR und G. L. VIDALE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5999.

Solche hohen Werte werden wohl auch deshalb praktisch nie erreicht, weil man vom chemischen Standpunkt aus erwarten darf, daß bei einer Wasserstoffionen-Übertragung auf ein C-Atom im Übergangszustand die Bindung zum H<sub>2</sub>O schon weitgehend gelöst und diejenige zum Substrat bereits stark vorgebildet ist.

Die hier angeführten Berechnungen sind nicht anwendbar auf Reaktionen, deren Übergangszustände ganz andere Strukturen besitzen. Es wäre z. B. nicht ausgeschlossen, daß bei der Keton-Bildung aus einem Enolat-Ion oder bei der säurekatalytischen H<sub>2</sub>O-Anla-

gerung an ein Olefin eines der nicht übergehenden H-Atome von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> im Übergangszustand noch eine Brückenbindung zu einem anderen Atom des Substrates einginge.

Der oben erwähnte Quotient der Zustandssummen  $Q_{D_2O} / Q_{H_2O}$  läßt sich auch mit Erfolg zur Berechnung von Isotopeneffekten auf Aziditätskonstanten ( $K_{H_2O} / K_{D_2O}$ ) benutzen. Es ist geplant, alle hier angeschnittenen Probleme später an anderer Stelle ausführlicher und umfassender zu behandeln.

A. V. WILLI

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, Bern

## Die Elementarzelle von Kupfer(II)-hydroxid\*

Über die Struktur des Kupferhydroxids ist bis heute so gut wie nichts bekannt, da es noch nie in genügend großen, gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden konnte.

Das Pulverdiagramm von Cu(OH)<sub>2</sub> wurde von G. NATTA<sup>1</sup> untersucht, der feststellte, daß sicher nicht kubische, hexagonale oder tetragonale Symmetrie vorliegt. Die Hydroxide anderer Metalle mit vergleichbaren Ionenradien (Mg, Co, Ni, Fe usw.) kristallisieren im Gegensatz dazu in hexagonalen Schichtengittern vom C6-Typ.

Röntgenographisch wurde ferner festgestellt, daß in den Stadien fortgesetzter Entwässerung von Kupferhydroxid außer Cu(OH)<sub>2</sub> und CuO keine weiteren Verbindungen nachweisbar sind<sup>2</sup>.

Auf Grund der nadeligen Ausbildung und in Analogie zu den Kupfer(II)-halogeniden schloß W. FEITKNECHT<sup>3,4</sup>, daß Cu(OH)<sub>2</sub> wahrscheinlich eine Ketten- oder Bänderstruktur besitzt.

Das von uns verwendete Kupferhydroxid wurde nach verschiedenen Methoden hergestellt, wobei die erhaltenen Präparate elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht wurden. Folgendes Vorgehen lieferte die bestkristallinen Produkte:

Nach R. FRICKE und J. KUBACH<sup>5</sup> wurde durch Umsetzung von basischem Kupfersulfat mit NaOH ein feinteiliges, noch etwas fehlgeordnetes Cu(OH)<sub>2</sub> hergestellt und sehr gut ausgewaschen. Das Produkt wurde nach einer auch von E. HAYEK<sup>6</sup> verwendeten Methode weiterverarbeitet, indem es in konz. NH<sub>3</sub> gelöst wurde. Dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1 der Ammoniak langsam entzogen. Das Cu(OH)<sub>2</sub> schied sich aus in Aggregationen von 1–5·10<sup>-2</sup> mm langen, flachen Nadelchen, die für Einkristallaufnahmen zu klein waren. Die Nadelchen erwie-

sen sich als doppelbrechend. Die mit einer Guinier-Kamera nach DE WOLFF (1948) aufgenommenen Röntgenfilme zeigen ein linienreiches Diagramm mit durchwegs sehr scharfen Reflexen, das zur rechnerischen Indizierung nach der Methode von P. M. DE WOLFF<sup>7</sup> geeignet war.

Die Elementarzelle von Cu(OH)<sub>2</sub> ist orthorhombisch mit

$$\begin{aligned} a &= 10,59 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 2,949 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 5,256 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(genaue Gitterkonstanten aus Eichaufnahmen mit reinstem KCl und K-Al-Alaun).

Diese Indizierung wurde vollständig bestätigt durch Feinbereichsbeugung an einzelnen flachen Nadeln im Siemens-Elektronenmikroskop. Die b-Achse ist Nadelachse; als Folge davon erscheint der Reflex (020) auch bei sehr feinteiligen Präparaten mit verbreiterten Röntgenlinien noch scharf.

Aus den Auslöschungsgesetzmäßigkeiten (*hkl*) nur mit  $h+k=2n$ ; (*00l*) nur mit  $l=2n$  folgt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Raumgruppe  $D_2^5 - C22_1$ .

Da für die Dichte nur ein alter, unzuverlässiger Wert für ein fehlgeordnetes Produkt vorliegt, wurde nach der Verdrängungsmethode mittels Dekalin die Dichte von Cu(OH)<sub>2</sub> neu bestimmt zu  $D_{exp.} = 3,85$ , während sich aus der Indizierung von Cu(OH)<sub>2</sub> unter der Annahme von vier Formeleinheiten Cu(OH)<sub>2</sub> pro Elementarzelle  $D_{röntg.}$  zu 3,95 berechnet. Die Übereinstimmung zwischen diesen Werten ist gut, besonders wenn man berücksichtigt, daß das Präparat noch 1% adsorbiertes Wasser enthielt. Dieser Wassergehalt läßt sich nicht ohne teilweise Zersetzung entfernen.

Die Intensitäten der Reflexe werden gegenwärtig aus Zählrohrgoniometraufnahmen ermittelt und zur Strukturaufklärung verwendet.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskriptes unseren besten Dank aussprechen.

<sup>7</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta Cryst.* 10 (1957) 590.

H. R. OSWALD und H. JAGGI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

\* Eingegangen am 2. Dezember 1959.

<sup>1</sup> G. NATTA, *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 344.

<sup>2</sup> Literatur zusammengestellt in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System-Nr. 60: Kupfer, Teil B, Lfg. 1, S. 106 (1958).

<sup>3</sup> W. FEITKNECHT, K. MAGET und H. TOBLER, *Chimia* 2 (1948) 122.

<sup>4</sup> W. FEITKNECHT und H. STUDER, *Koll.-Z.* 115 (1949) 13.

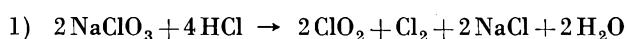
<sup>5</sup> R. FRICKE und J. KUBACH, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 76.

<sup>6</sup> E. HAYEK, *Mh. Chem.* 67 (1936) 352.

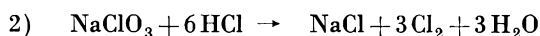
## Beitrag zur Bestimmung von Chlordioxyd, Chlor, freier Salzsäure und Chlorid-Chlor in Chlordioxydlösungen, wie sie beim Kesting-Prozeß anfallen\*

Das 1802 von R. CHENEVIX zuerst beobachtete Chlordioxyd hat seit 1923 technische Bedeutung erlangt, als E. SCHMIDT zeigte, daß es möglich ist, mit Hilfe von Chlordioxyd Pflanzenfasern von Inkrusten zu befreien, ohne daß dabei das Cellulosemolekül angegriffen wird.

Im Laufe der Jahre hat sich die Chlordioxydbleiche in der Textilindustrie und der Cellulosefabrikation immer mehr eingebürgert. Die Chlordioxydbleiche hat gegenüber der Hypochloritbleiche den Vorteil, daß u. a. bei gleicher Weiße des Zellstoffes die Festigkeit der Fasern erheblich größer ist. Das Chlordioxyd wird in der Cellulosefabrik Attisholz nach dem Verfahren von KESTING hergestellt, dem folgendes Prinzip zugrunde liegt:



Durch die Nebenreaktion:

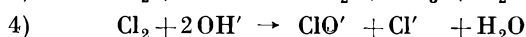
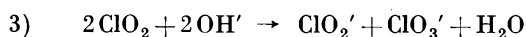


wird die Ausbeute an Chlordioxyd herabgesetzt.

Bei der Trennung der beiden Gase  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  mit Wasser in einer Trennkolonne entsteht Salzsäure, die mit dem Härtebildner des Wassers Chloride liefert.

Zur Ausbeuteberechnung, zur Ermittlung des Trenneffektes der Kolonne und zur genauen Charakterisierung der Chlordioxydbleichlösung ist es nötig, den Gehalt an  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , freier Salzsäure und Chlorid-Chlor zu bestimmen.

Die üblichen Verfahren: Bestimmung der Chlorkomponenten nach der Reaktion mit  $\text{NaOH}$



und anschließende Umsetzung mit Ferrosulfat usw. liefern, als Betriebsmethode eingesetzt, trotz großem Arbeitsaufwand (etwa eine Stunde) ungenaue Resultate.

Die Bestimmung der verschiedenen Chlorkomponenten einer wässrigen  $\text{ClO}_2$ -Lösung kann rasch und genau durchgeführt werden, wenn nach folgendem Vorschlag gearbeitet wird:

### 1. Arbeitsgang:

Mit Hilfe von Luft wird in einer Gaswaschflasche mit  $\text{G}_3$ -Fritte bei Zimmertemperatur aus einer einpipettier-

ten Probe das  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  ausgetrieben. In der an aktivem Chlor freien Lösung titriert man alkalimetrisch die freie Salzsäure.

Ergebnis 1:  $\text{HCl}$ .

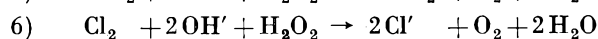
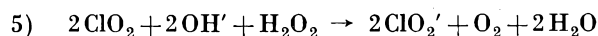
### 2. Arbeitsgang:

In der austitrierten Probe bestimmt man mit  $\text{AgNO}_3$  potentiometrisch das totale Chlorid-Chlor.

Ergebnis 2:  $\text{HCl} + \text{Cl}'$ .

### 3. Arbeitsgang:

Eine zweite Probe lassen wir einer Mischung von  $\text{NaOH}$  und Wasserstoffperoxyd zufießen. Es entstehen dabei gemäß den Gleichungen



aus dem Chlordioxyd Chlorit und aus dem Chlor Chlorid. Mit  $\text{CO}_2$  neutralisiert man die Probe gegen Phenolphthalein und titriert anschließend mit  $\text{AgNO}_3$  potentiometrisch das Chlorid-Chlor.

Ergebnis 3:  $\text{HCl} + \text{Cl}' + \text{Cl}_2$ .

Das Ergebnis 3 minus das Ergebnis 2 ergibt den  $\text{Cl}_2$ -Gehalt der Lösung.

### 4. Arbeitsgang:

In einer besonderen Probe bestimmt man den Gehalt an aktivem Chlor durch Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung.

Ergebnis 4:  $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ .

Subtrahiert man vom Ergebnis 4 den  $\text{Cl}_2$ -Gehalt, wie er sich aus dem 3. Arbeitsgang ergibt, so erhält man den Gehalt an  $\text{ClO}_2$ .

Betriebsversuche zeigten, daß bei einem Arbeitsaufwand von etwa 15 Minuten einwandfreie Resultate erhalten werden.

Den Herren dipl. chem. E. GREUTER und Ing. S. WOLF (Metrohm AG, Herisau) danke ich für ihre Beratung in verfahrenstechnischen Fragen.

F. ZURSCHMIEDE

Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG, Attisholz SO

\* Eingang: 14. Dezember 1959.

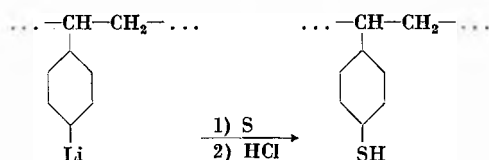


## Ein einfacher Weg zur Darstellung von Poly-*p*-mercaptostyrol\*

Vernetzte Polymercaptostyrole sind bereits mehrfach aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol durch Nitrieren, Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumxanthogenat durch anschließendes Verseifen mit Alkali hergestellt worden<sup>1,2</sup>. Das unvernetzte Poly-*p*-mercaptostyrol ist dagegen bisher nur auf einem vielstufigen Weg zugänglich<sup>3</sup>.

Die Polymeren mit Thiolgruppen sind als Austauscher in hohem Grade selektiv für Quecksilberionen<sup>1</sup>. Außerdem stellen sie gleichzeitig sogenannte Elektronenaustauscher mit niedrigem Redoxnormalpotential dar und sind dementsprechend in reduziertem Zustand starke Reduktionsmittel. Es erschien uns daher angebracht, auf einem einfachen Weg zur Darstellung von unvernetztem Polystyrol mit S-H-Gruppen zu kommen.

Wie GILMAN zeigen konnte<sup>4</sup>, läßt sich Phenyllithium in guten Ausbeuten durch Umsetzen mit elementarem Schwefel in Thiophenol überführen. Es war naheliegend, zu prüfen, ob sich das aus Poly-*p*-jodstyrol in quantitativer Reaktion erhältliche Poly-*p*-lithiumstyrol<sup>5</sup> in gleicher Weise in das entsprechende Poly-*p*-mercaptostyrol umsetzen läßt:



In der Tat tritt bei der Zugabe von Schwefel zu Poly-*p*-lithiumstyrol in Benzol eine exotherme Reaktion ein; nach der Hydrolyse durch Eingießen in angesäuertes Methanol und Umfällen (siehe experimentellen Teil) erhält man ein Polymeres mit einem Schwefelgehalt von 17,0% (berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S 23,5%); der Umsatz beträgt also etwa 72 Gew.% oder 67 Mol.%, wobei ein maximaler Umsatz von 93 Mol.% zu erwarten war, da das Ausgangspolystyrol ein Copolymeres aus Styrol mit 93 Mol.% *p*-Jodstyrol war.

Zum Strukturbeweis wurde das UR-Spektrum des Polymeren mit dem von *p*-Isopropylthiophenol verglichen (Abb. 1). Die beiden Spektren entsprechen sich hinsichtlich der Lage der charakteristischen Banden völlig. Insbesondere findet sich die – im allgemeinen wenig intensive – Bande bei 3,9 μ, die eindeutig der SH-Absorption zuzuordnen ist. Die Banden bei 5,3 und 5,6 μ gehören zu den CH-Valenzschwingungen der 1,4-

Disubstitution des Benzolkerns. Die Absorptionen bei 8,8 und 9,5 μ treten nur im *p*-Isopropylthiophenol auf und stammen wohl von geringen Verunreinigungen durch SO<sub>2</sub>- bzw. S=O-Gruppen aus der Darstellung über das Sulfochlorid, da sie sowohl im Polymeren wie in sehr reinem Thiophenol fehlen.

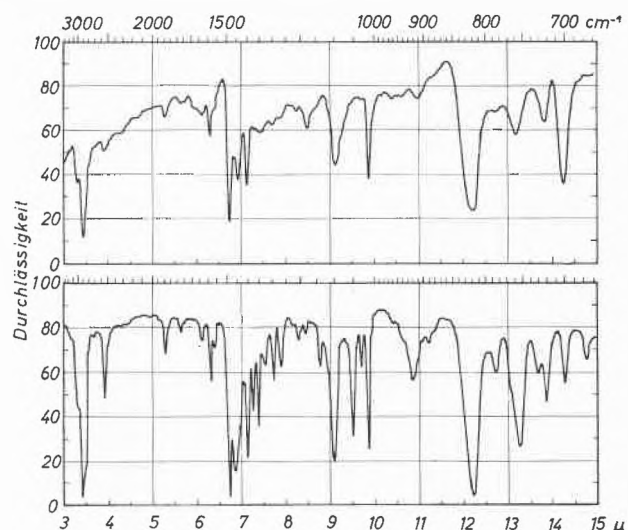


Abb. 1. UR-Spektren von a) Poly-*p*-mercaptostyrol in Kaliumbromid (4 mg in 300 mg KBr); b) *p*-Isopropylthiophenol in Substanz (Schichtdicke 0,025 mm)

Das Polymere ist in gleichen Teilen 2-*n* Natronlauge und Methanol oder auch in 2-*n* Natronlauge allein löslich; beim Ansäuern der Lösung fällt es gelartig aus, ebenso beim Versetzen der Lösung mit fester Kohlensäure, wobei sich der pH von 10 auf 7,8 bis 8 verschiebt. Bei Zusatz von mehr 2-*n* Natronlauge geht der Niederschlag wieder in Lösung. Auch das von OVERBERGER<sup>3</sup> beschriebene Poly-*p*-mercaptostyrol ist bei pH-Werten unter 10 nicht löslich.

Mit Oxydationsmitteln, wie Jodlösung oder Wasserstoffperoxyd, tritt ebenso wie bei längerem Einleiten von Luft in die Lösung Ausflockung ein, wobei das Polymere unter Ausbildung von Disulfidbrücken vernetzt:



Das so vernetzte Polymere ist unlöslich, kann aber nach dem Isolieren beim Erwärmen mit 2-*n* Natronlauge unter Zusatz von einem Tropfen Thioglykolsäure wieder in Lösung gebracht werden. Ebenso wird das polymere Thiol nach einiger Zeit beim Liegen an der Luft unlöslich. Es läßt sich dann aber in gleicher Weise wieder in Lösung bringen.

Um die Quecksilberbindungsfähigkeit des Polymeren zu prüfen, gaben wir eine frisch bereitete Lösung des Polymeren in 2-*n* Natronlauge zu einer überschüssigen salpetersauren Quecksilbernitratlösung, wobei das Polymere sofort als Quecksilbersalz ausfiel. Durch Bestim-

\* 3. Mitteilung der Reihe «Über Umsetzungen an Poly-*p*-lithiumstyrol». 2. Mitteilung: D. BRAUN, *Makromol. Chem.* 33 (1959) 181. – Eingegangen am 27. November 1959.

<sup>1</sup> W. J. BURKLE (E. I. Du Pont de Nemours), U.S. Pat. 2418497 (1947).

<sup>2</sup> H. P. GREGOR, D. DOLAR und G. K. HOESCHELE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3675.

<sup>3</sup> C. G. OVERBERGER und A. LEOVITS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3675, 78 (1956) 4792.

<sup>4</sup> H. GILMAN und L. FULLHART, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 1480.

<sup>5</sup> D. BRAUN, *Makromol. Chem.* 30 (1959) 85.

mung des Quecksilbers in der Lösung nach Abfiltrieren und gründlichem Auswaschen des Niederschlages ergab sich, daß 100 mg des Polymeren 99 mg Quecksilber binden können. Dies entspricht recht genau der zu erwartenden Menge. Wenn man annimmt, daß 72 Gew. % des Polymeren als Thiol vorliegen, würden sich an 100 mg davon 106 mg Quecksilber binden lassen.

G. MANECKE<sup>6</sup> konnte kürzlich zeigen, daß es mit einem Redoxharz (Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharz) bei dessen Anwendung in der Chinonform möglich ist, Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung zu Azobenzol zu dehydrieren. Auch das mit Jodlösung oxydierte Polymercaptostyrol ist als Disulfid unter reinem Stickstoff in der Lage, diese Reaktion zu bewirken. Allerdings ist der Verlauf bei den von uns gewählten Bedingungen langsamer als in dem von MA-

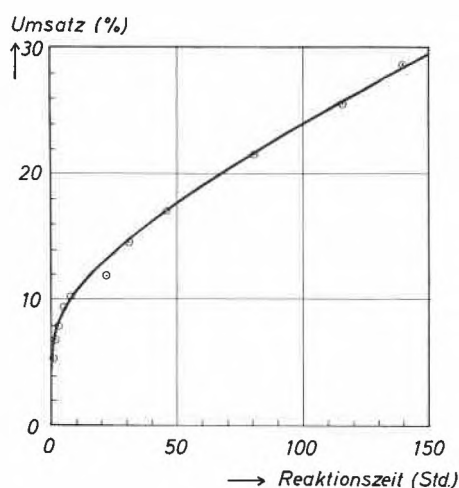


Abb. 2. Anfangsverlauf der Oxydation von Hydrazobenzol (0,3816 g/l) in Alkohol bei 20°C mit 115 mg des oxydierten Polymeren

<sup>6</sup> G. MANECKE, CH. BAHR und CH. REICH, *Angew. Chem.* 71 (1959) 646.

NECKE<sup>6</sup> angegebenen Beispiel. Den Anfangsverlauf der Reaktion zeigt Abb. 2. Blindversuche ohne zugesetztes Polymeres ergaben, daß in den angewandten Reaktionszeiten unter Stickstoff keine merkliche Oxydation des Hydrazobenzols eintritt.

#### Experimentelles

1. Poly-*p*-lithiumstyrol wurde aus jodiertem Polystyrol wie beschrieben<sup>5</sup> dargestellt.
2. Poly-*p*-mercaptostyrol: Die Suspension von Poly-*p*-lithiumstyrol aus 250 mg Polyjodstyrol in 40 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff und kräftigem Rühren mit 340 mg fein gepulvertem Schwefel so langsam versetzt, daß sich die Flüssigkeit nur schwach erwärmte. Nach beendeter Zugabe wurde noch etwa eine Stunde gerührt, anschließend in 300 ml Methanol mit 20 ml 2-*n* Salzsäure gegeben, wobei eine weiße Fällung entstand, die sich gut absetzte. Nach dem Abfiltrieren wurde in 2-*n* Natronlauge rasch gelöst und zentrifugiert, um von etwa nicht verbrauchtem Schwefel zu trennen. Aus der Lösung wurde das Polymere durch Ansäuern mit 2-*n* Salzsäure wieder ausgefällt. Bei längerem Trocknen an der Luft wird das Produkt gelblich hornartig und ist dann nicht mehr löslich. Es kann aber beim Erwärmen mit 2-*n* Natronlauge unter Zusatz von einem Tropfen Thioglykolsäure wieder in Lösung gebracht werden.
3. Die Quecksilberbestimmung erfolgte in salpetersaurer Lösung durch Titration mit *n*/10 Ammoniumrhodanidlösung in Gegenwart von Eisen-III-ammonalaun<sup>7</sup>.
4. Oxydation von Hydrazobenzol: Eine Lösung von 38,16 mg Hydrazobenzol in 100 ml sauerstofffreiem Äthanol wurde mit 115 mg des oxydierten und getrockneten Harzes unter Stickstoff gerührt. Die Bestimmung des gebildeten Azobenzols erfolgte photometrisch bei 436 m $\mu$  in einem Eppendorf-Photometer mittels Eichkurve.

Herrn Prof. Dr. W. KERN danke ich verbindlichst für seine Unterstützung.

<sup>7</sup> E. RUPP und L. KRAUS, *Chem. Ber.* 35 (1902) 2015.

D. BRAUN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz