ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

V. BRUCKNER, GY. DEÁK, K. POLINSZKY,
E. PUNGOR, G. SCHAY, Z. G. SZABÓ

REDIGIT

B. LENGYEL

TOMUS 81 FASCICULUS 1

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1974

ACTA CHIM. (BUDAPEST) ACASA 81 (1) 1–126 (1974)

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

DEÁK GYULA és HARASZTHY-PAPP MELINDA

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112/91 Műegyetem) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (1363 Budapest Pf. 24. Bankszámla 215 11488), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (1389 Budapest 62, P. O. B. 149. Bankszámla: 218 10990) vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten. Abonnementspreis pro Band: $ 32.00.

Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Außenhandels-Unternehmen »*Kultúra*« (1389 Budapest 62, P. O. B. 149. Bankkonto Nr. 218 10990) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

V. BRUCKNER, GY. DEÁK, K. POLINSZKY,
E. PUNGOR, G. SCHAY, Z. G. SZABÓ

REDIGIT

B. LENGYEL

TOMUS 81

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1974

ACTA CHIMICA

INDEX

TOMUS 81

Fasciculus 1: 1974

Fasciculi 2—3: 1974

Fasciculus 4: 1974

ALMABEKOW, O. A. s. SCHUBANOV, B. A.
ANNA, P. s. RUSZNÁK, I.
ARATÓ, Á. s. HEGEDÜS, J. A.
BERGMANN, R. s. HÖRHOLD, H.-H.
BERTALAN, GY. s. RUSZNÁK, I.
BLASKÓ, G. s. TŐKE, L.
BOGNÁR, R. s. LÉVAI, A.
BOJKO, G. J. s. SCHUBANOV, B. A.
BONATZ, E. s. RAFLER, G.
БОРИСОВ, Г. и ДЕВЕДЖИЕВ, ИВ.: Использование Бис(гидроксиметил) фосфиновой кислоты (ВГЪФК) и ее производных для получения фосфорсодержащих олигомеров и полимеров поликонденсацией (BORISOV, G. and DEVEDZIEV, I.: (Preparation of Phosqhorus-Containing Oligomers and Polymers by Polycondensation Using bis (Hydroxymethyl) Phosphinic Acid (BHMPA) and its Derivatives) 169
БОРОШ-ДЕВИ, Э. и ТЮДЕШ, Ф.: Исследование кинетики образования полиуретана методом адиабатической калориметрии (BOROS-GYEVI, E. and TÜDŐS, F.: (Kinetics Study of Polyurethane Formation by Adiabatic Calorimetry 191
ČEFELIN, P.: Ätherbindungen in Poly(Äthylenterephthalat). (Ether Bonds in Poly-(Ethylene Terephthalate)) 269
CHRISTOVA, R. and NONOVA, D.: Potentiometric Edta Titration of Molybdenum 433
CHRUSCIEL, J. s. LASOCKI, Z.
DEUTSCH, T. s. KAPOSI, O.
DEVEDZIEV, I. s. BORISOV, G.
DREFAHL, G. s. HÖRHOLD, H.-H.
FONYÓ, Zs. and FÖLDES, P.: Optimization of a Stepwise Realisation of Heat Turnover in Distillation 103
FÖLDES, P. s. FONYÓ, Zs.
FÖLDIÁK, G. s. GYÖRGY, I.
GAÁL, J. and INCZÉDY, J.: Separation of Optical Isomers Using Ion Exchangers, I. Separation of the D- and L-Form of Treo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino-propanediol-1,3 by Means of Partition Chromatography 439
GALAMBOS, GY. s. RUSZNÁK, I.
GANESAN, K. s. RAMASWAMY, K.
GOTTFRIED, R.: Über Structur und Eigenschaften harzartiger Polysiloxane (Structure and Properties of Resin Like Polysiloxanes) 275
GOTTSCHALDT, J. s. HÖRHOLD, H.-H.
GRACZIK, T. s. LASOCKI, Z.
GYÖRGY, I. and FÖLDIÁK, G.: Radiation Chemical Decomposition of Liquid Hexanes and Hexane Mixtures, II 455
HEGEDŰS, J. A. und ARATÓ, Á.: Elektrothermoanalytische Untersuchung von hochreiner Aluminiumoxid-Fritten (mit besonderer Rücksicht auf das W–Al_2O_3–Ni System der Elektronenröhren) [Electrothermoanalysis of Aluminium Oxide Frits of High Purity (with Particular Consideration of the W–Al_2O_3–Ni System of Thermionic Valves)] 385

HÖRHOLD, H.-H., BERGMANN, R., GOTTSCHALDT, J. und DREFAHL, G.: 7. Mitteilung über Polyarylenvinylene Phenylsubstituerte Poly-*p*-xylylidene, Synthese und Eigenschaften Polyarylen vinylenes, 7. (Synthesis and Properties of Poly-*p*-xylylidenes) 239
INCZÉDY, J. s. GAÁL, J.
JAYARAMAN, L. s. RAMASWAMY, K.
JEDLINSKI, Z.: Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese und Technologie aromatischer Polyester mit kondensierten Naphthylsystemen in der Hauptkette (Synthesis and Technology of Aromatic Polyesters Containing a Condensed Naphthyl System in the Main Chain) 299
JÓNÁS, K., SOLYMÁR, K. and ORBÁN, M.: Phase Analysis of Red Mud by Infrared Spectrophotometry 443
КАБАНОВ, В. А.: Некоторые новые направления в радикаыиой полимеризации (KABANOV, V. A.: Some New Trends in Radical Polimerization) 129
KAPOSI, O., RIEDEL, M. and DEUTSCH, T.: Mass-Spectrometric Study of the Pyrolysis of Methylene Bromide on a Tungsten Filament. 43
KISS, L. and VARSÁNYI, L. M.: A Study of the Anodic Dissolution of Copper in Non-Aqueous Acetic Acid Media, I 61
KORSCHAK, V. V.: Über den heutigen Stand und die Entwicklungsperspektiven der Polykondensationschemie (Recent Developments in the Study of Polycondensation Processes) 345
KOTON, M. M.: Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrone) mit Phenyloxydgliedern in der Hauptkette (Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrons) with Phenyl Oxide Unit in the Main Chain)..... 233
KŐRÖSI, J. s. RUSZNÁK, I.
KULPINSKI, J. s. LASOCZKI, Z.
LAKATOS, I. and PAKSY, L.: The Effect of Axial Injection of Argon on an Analytical Light Source, I. Study of the Kinetic Effect of the Argon Gas Flow 31
LASOCZKI, Z., CHRUSCIEL, J., GRACZIK, T., KULPINSKI, J. und PIECHUCKI, S.: Einige Probleme der Heteropolykondensation von Organohydroxysilanen mit Organohydrogensilanen (Some Problems of the Heteropolycondensation of Organohydroxysilanes with Organohydrogensilanes) 223
LENGYEL, I. and MARK, R. V.: The Reaction of an α-Lactam with Maleic Anhydride 475
LÉVAI, A. and BOGNÁR, R.: Preparation of 4-β-Rutinosyloxydeoxybenzoins and their Conversion to 7-β-Rutinosyloxyisoflavones 193
LISZI, J. and NÁRAY, M.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, II. Dielectric Properties 11
LISZI, J., SALAMON, T. and RATKOVICS, F.: Properties of Alcohol Amine Mixtures, III. Static Dielectric Properties of the Binary Mixtures *n*-Propylamine–*n*-Propanol and *n*-Butylamine–*n*-Butanol 467
LISZI, J. s. NÁRAY, M.
MARK, R. V. s. LENGYEL, I.
NÁRAY, M. and LISZI, J.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, I. Infrared Spectrophotometric Studies 1
NÁRAY, M. and LISZI, J.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, III. Thermodynamic Properties 25
NÁRAY, M. s. LISZI, J.
NONOVA, D. s. CHRISTOVA, R.
ORBÁN, M. s. JÓNÁS, K.
PAKSY, L. s. LAKATOS, I.
PERFILOV, YU. s. VINOGRADOVA, S. V.
PIECHUCKI, S. s. LASOCKI, Z.
RAFLER, G., REINISCH, G. und BONATZ, E.: Kinetik, Stofftransport und Überlegungen zum Mechanismus der metallionenkatalysierten Polyäthylenterephthalat—Bildung (Mass Transport and the Kinetics of Metal Ion Catalyzed Formation of Polyethylenen Terephthalate) 253
RAMASWAMY, K. and GANESAN, K.: Study of Normal Vibrations of the Electronically Excited States of Some Triatomic Molecules 71
RAMASWAMY, K. and JAYARAMAN, L.: Green's Function Analysis of Some XY_3 Type Radicals 83
RATKOVICS, F. s. LISZI, J.
Recensiones 481
REINISCH, G. s. RAFLER, G.
RIEDEL, M. s. KAPOSI, O.

Rusznák, I., Bertalan, Gy., Anna, P., Galambos, Gy. und Kőrösi, J.: Kinetische Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der kationischen Poly-ε-kaproamid-Bildung (Kinetics Studies on the Mechanism of Cationic Poly(ε-Caproamide) Formation) 307
Salamon, T. s. Liszi, J.
Saltibalew, D. K. s. Schubanov, B. A.
Schubanov, B. A. Bojko, G. J., Almabekow, O. A. und Saltibalew, D. K.: Die Eigenschaften der Polymerbildung auf der Grundlage der Dianhydride der Tetrakarbonsäuren (Properties of Polymer Formation on the Basis of the Dianhydrides of Tetracarboxylic Acids) 232
Solymár, K. s. Jónás, K.
Szabó, L. s. Tőke, L.
Szántay, Cs. s. Tőke, L.
Székely, T. und Till, F.: Untersuchung der Kinetik der Polykondensation und des Ablaufes von Zerfallsreaktionen von Polykondensaten mittels gekoppelter Thermogravimetriemassenspektroskopie (Kinetics Study of Polycondensation and of the Decomposition of Polycondensates by Simultaneous Thermogravimetry and Mass-Spectrometry) 291
Teplyakow, M. M. und Tschebotarjöv, V. P.: Polykondensation von Ketalen: eine neue Methode der Polyphenylensynthese (Polycyclocondensation of Ketales: a New Method of Polyphenylene Synthesis) 281
Till, F. S. s. Székely, T.
Tóth, G. s. Tőke, L.
Tőke, L., Blaskó, G., Szabó, L., Tóth, G. and Szántay, Cs.: Iminoether Enamine Tautomerism 97
Tschebotarjöv, V. P. s. Teplyakow, M. M.
Turska, E. und Wilmanski, Z.: Über von Verlauf der Polykondensation in der Quellphase (Polycondensation in the Swollen Phase) 373
Tüdős, F. s. Boros-Gyevi, E.
Varsányi, L. M. s. Kiss, L.
Vasnjöv, V. A. s. Vinogradova, S. V.
Vinogradova, S. V., Vasnjöv, V. A. und Perfilov, Yu. I.: Einige Probleme der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung (Some Problems of non-Equilibrium Polycondensation in Solution) 209
Wilmanski, Z. s. Turska, E.
Zhdanov, A. A.: Polykondensation als eine Methode zur Synthese von Polymeren mit anorganischen Hauptketten des Moleküls (Polycondensation: a Method for the Synthesis of Polymers Containing Inorganic Main Chains) 199
ЗВОНАРЖ, В.: Равновесное получение полиангидридов (Zvonař, V.: Formation Equilibria of Polyanhydrides) 157

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 1—9 (1974)

ASSOCIATION OF CYCLOHEXANOL IN NON-POLAR SOLVENTS, I

INFRARED SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES

M. NÁRAY* and J. LISZI**

*(*National Institute for Labour Hygiene, Budapest and **Institute of Physical Chemistry, University of Chemical Industries, Research Group for Electrochemistry, Hungarian Academy of Sciences, Veszprém)*

Received March 1, 1973

The liquid-phase association of cyclohexanol in cyclohexane and carbon tetrachloride has been studied by infrared spectrophotometry, in the concentration range of $x_A \leq 0.1$. It has been found that in this concentration range various kinds of associated species are present. We have determined the association equilibrium constants and heats of reaction for dimerization and for the assumed formation of tetramers.

Introduction

Association phenomena influence the rotational and vibrational states of molecules. Thus, the infrared and Raman spectra of associated species will be different [1] from those of the free molecules (monomers). This phenomenon can be utilized in studies on liquid-phase association.

The concentrations of the associates formed in the process are rel ted to the intensities of the new absorption bands. Band intensities can be characterized either by the extinction measured at the band maximum, or by the integrated absorption. In the case of bands with low half-intensity widths the former, whereas for broader bands the latter method is preferred for the evaluation of the spectra.

In the infrared spectra of alcohols the integrated intensities of the OH stretching vibrations appearing at different wavenumbers do not exactly correspond to the amount of polymers calculated from the extinctions measured at the band maxima [2]. A brief explanation for this is given below.

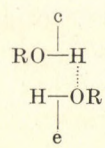
Figure 1 illustrates the possible structures of associates present in the solutions of alcohols in inert solvents. It is clear that there must be, in principle, nine different OH stretching vibrations, although the spectrum shows only three distinct bands in this region. This discrepancy can be explained in two ways: either some of the structures assumed do not exist, or some of the theoretically different bands coincide in the spectrum (accidental degeneracy).

The various polymeric forms are in equilibrium, and the mean lifetimes of the cyclic polymers, with the exception of the dimers, are so short that their contribution to the spectrum can usually be neglected.

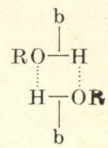
monomer I



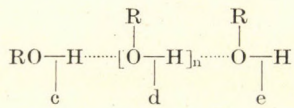
open-chain dimer II



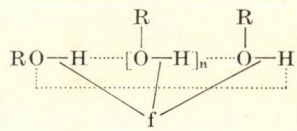
cyclic dimer III



open-chain polymer IV



cyclic polymer V



water-like structure VI

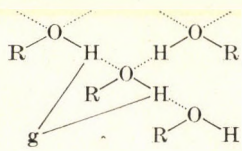


Fig. 1

According to the literature [2], the three maxima occurring in the spectra of alcohols correspond to the first four structures given in Fig. 1, where five different OH bonds can be found. Bond *a* can be assumed to be the same as bond *e*, and bonds *c* and *d* may also give rise to the same absorption band. The band maxima assigned to bonds *a* and *e* (monomer) are in the range of 3640—3580 cm^{-1}, that assigned to bond *b* (dimer) in the range of 3620—3400 cm^{-1}, whereas those assigned to bonds *c* and *d* (polymer) in the range of 3400—3200 cm^{-1}. The actual values, of course, also depend on the type of the solvent.

Results

The cyclohexanol used in the experiments was of analytical grade, the product of Reanal. Before use it was subjected to further purification aiming at the removal of ketones, since the preliminary gas chromatographic investigations detected cyclohexanone as the main impurity. The melting point of the substance obtained after the purification is 24.3—24.8 °C, in agreement with that of the cyclohexanol used for measurements of similar type [3, 4].

Analytical grade cyclohexane, the product of Reanal, was subjected to further purification by drying it over potassium carbonate for 48 hours and distilling off twice from metallic sodium.

Carbon tetrachloride of analytical grade, the product of Reanal, was refluxed over phosphorus pentachloride for 15 hours, and then distilled through a Rasching column with an approximate theoretical plate number of 18.

In connection with the purification of the reagents used for the experiments it should be stressed that the purity of the alcohol, mainly its low water content, is very important, since the presence of even small amounts of water,

Table I

Stretching frequencies of OH groups involved in different types of hydrogen bonding, as a function of the alcohol mole fraction at 27° C

x_A	Band maxima (cm^{-1})		
	monomer	dimer	polymer
	cyclohexanol–cyclohexane		
0.00217	3634	—	—
0.00491	3634	3520	—
0.00704	3633	3522	3370
0.01178	—	—	—
0.01355	3633	3517	3365
0.11920	3634	—	3345
	cyclohexanol–carbon tetrachloride		
0.00237	3631	—	—
0.00623	3631	3501	—
0.01105	3631	3496	3400
0.01643	3631	3490	3370
0.11800	3630	—	3355
0.29100	3630	—	3350

particularly in the case of polar–nonpolar mixtures with low alcohol concentrations, leads not only to false results but also shifts the association equilibrium.

The infrared spectra were recorded on a Zeiss UR-20 spectrophotometer. The errors in transmittance were between 1.0 and 2.0% in the 20—80% range, and $\pm 1.5\%$ in the 80—100% range. The reproducibility of the transmittance values was better than $\pm 5\%$. NaCl cells of different thicknesses were used for the measurements and the spectra were always recorded against the corresponding solvent as reference. When the temperature dependence of the spectrum was studied, only the sample cell was thermostated by means of a liquid circulated in an appropriate metal jacket. The spectra of various

series of mixtures were recorded in the range of 3100—3800 cm^{-1}, at temperatures of 27, 35, and 45 °C, respectively. Mixtures above the alcohol concentration of 0.1 (mole fraction) were not studied, because in concentrated solutions, as it will be shown, practically only polymeric alcohol associates are present.

In the spectra three peaks were observed, which can be assigned mostly to free OH, dimeric OH, and polymeric interchain OH groups, respectively, in descending order of wavenumbers [2]. The wavenumbers belonging to the

Table II

Stretching frequencies of OH groups involved in different types of hydrogen bonding, as a function of the alcohol mole fraction at 35 °C

x_A	Band maximum (cm^{-1})		
	monomer	dimer	polymer
	cyclohexanol–cyclohexane		
0.00217	3634	—	—
0.00491	—	—	—
0.00704	3634	3525	3380
0.01178	3632	3518	3360
0.01355	—	—	—
0.11920	3634	—	3355
	cyclohexanol–carbon tetrachloride		
0.00237	3631	—	—
0.00623	3631	3508	—
0.01105	3631	3500	3410
0.01643	—	—	—
0.11800	3630	—	3360
0.29100	3630	—	3355

individual maxima are given in Tables I, II and III, as functions of the concentration, temperature and solvent. It can be observed from the data that the bands assigned to free and dimeric OH groups are shifted towards lower wavenumbers as the basicity of the solvent increases. The frequencies of the dimeric and polymeric band maxima slightly increase with increasing temperature. It is to be noted that the evaluation of band maxima corresponding to the OH groups in polymers is rather uncertain owing to the broad bands.

The intensities were analyzed by the method given in the literature [2], assuming the validity of the Lambert–Beer law. The per cent amounts of cyclohexanol involved in the three types of associates is shown in Figs 2 and 3. It can be seen from the diagrams that the amount of monomer decreases with

the amount of cyclohexanol added, while the amount of polymer increases, and that of the dimeric cyclohexanol has a maximum in the mole fraction range of 0.002—0.010. The directions of the changes are more definite in cyclohexane than in carbon tetrachloride solutions. Similar results were obtained, with the same experimental method, by VAN NESS *et al.* [2] for ethanol–toluene and ethanol–*n*-heptane mixtures.

Table III

Stretching frequencies of OH groups involved in different types of hydrogen bonding, as a function of the alcohol mole fraction at 45 °C

x_A	Band maximum (cm^{-1})		
	monomer	dimer	polymer
	cyclohexanol–cyclohexane		
0.00217	3634	—	—
0.00491	—	—	—
0.00704	3634	3526	—
0.01178	—	—	—
0.01355	3634	3522	3390
0.11920	3634	—	3360
	cyclohexanol–carbon tetrachloride		
0.00237	3631	—	—
0.00623	3631	3510	—
0.01105	3631	3510	3415
0.01643	3631	3508	3415
0.11800	3630	—	3370
0.29100	3630	—	3365

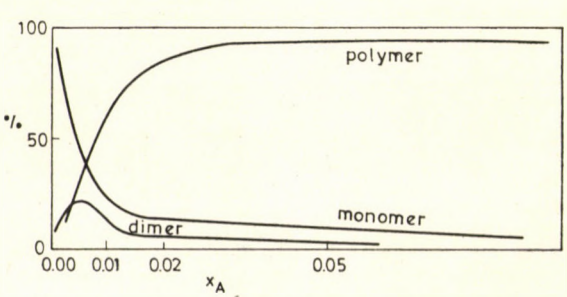


Fig. 2

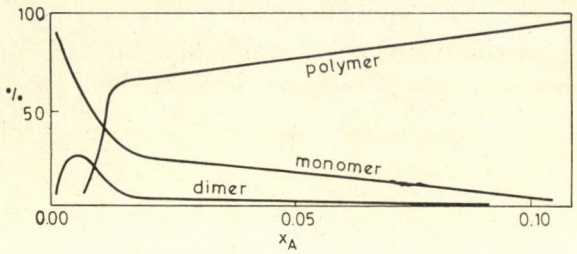


Fig. 3

Before attempting to interpret the results, it is very important to note that, according to the literature [2], there is much uncertainty in the quantitative results calculated from the spectra, because the molar extinction coefficients of the various polymeric forms are different, and the individual bands overlap to an increasing extent as the concentration increases. Hence, the concentrations of the monomer, dimer and polymer calculated from the spectra may be different from the true concentration values. This is particularly true in the case of monomers and polymers because of the influence of the terminal OH groups. Thus, the data obtained from infrared spectrophotometric measurements can be accepted only with reservations.

If the concentrations of the associated species are known, it is possible to determine the association equilibrium constants. It can be seen from Figs 2 and 3 that already at small mole fractions higher associates may appear besides the dimers. Their concentration increases with the concentration of the alcohol, which indicates that an increasing number of equilibria of the type

$$A_i + A_1 \rightleftharpoons A_{i+1} \tag{1}$$

are present in the solution. In principle, for every association equilibrium a different equilibrium constant should be determined. On the basis of the infrared data this is clearly impossible as the associates, except the dimeric form, give rise to a common polymer band in the spectrum. At very low alcohol concentrations, however, the dimeric form predominates over the polymers (Figs 2 and 3). For this case the equilibrium constant of dimerization can be calculated:

$$K_2 = \frac{x_2}{x_1^2} \tag{2}$$

The calculated values of this constant are given in Table IV. The data are in good agreement with the results obtained by MASSCHELEIN [6] for the cyclohexanol–carbon tetrachloride mixture.

Table IV

Association equilibrium constant of dimerization as a function of the temperature

t, °C	K_2			
	cyclohexanol–cyclohexane		cyclohexanol–carbon tetrachloride	
	$x_A = 0.00491$	$x_A = 0.00704$	$x_A = 0.00449$	$x_A = 0.00716$
27	114	110	77.4	56.5
35	89	89	60.4	50.3
45	56	—	43.0	33.5

According to the data, cyclohexane enhances the association ability of cyclohexanol to a greater extent than does carbon tetrachloride. This effect is presumably due to the interaction between the hydroxyl group and the chlorine atoms of sufficiently high electron density [7]. In other words, cyclohexanol is 'stabilized' by carbon tetrachloride [8].

The reaction heat of the monomer–dimer equilibrium can be determined from the data of Table IV by the equation

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_2}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{3}$$

The calculated heats of reaction are given in Table V. Regarding that the energies of the hydrogen bonds formed in alcohols vary between 3 and 9 kcal/mole (= 37.7 kJ/mole) [1], the association equilibrium data thus obtained seem to be acceptable.

Associates higher than dimeric give rise to a common band in the infrared spectra, and thus the prevailing degree of polymerization in the concentration range investigated ($x_A \leq 0.1$) cannot be determined on the basis of the spectra alone. According to MURTY [9] and other authors [10—12], the dimeric and tetrameric forms, if not sterically hindered, play a major role in alcohols. Recent papers [7, 8, 9, 13] come to the conclusion that the trimeric

Table V

Heat of dimerization as a function of the cyclohexanol concentration

Mixture	x_A	ΔH (kcal/mole)
Cyclohexanol–cyclohexane	0.00491	—5.9
	0.00704	—4.7
Cyclohexanol–carbon tetrachloride	0.00449	—6.2
	0.00716	—5.2
	0.01354	—5.2

Table VI

Equilibrium data for the formation of the cyclic tetramer

Mixture	x_A	$K_{2,4}$			ΔH (kcal/mole)
		27 °C	35 °C	45 °C	
Cyclohexanol–cyclohexane	0.00491	2250	—	510	−7.8
	0.00704	8670	2730	—	−7.6
	0.01355	8000	—	1460	−8.9
Cyclohexanol–carbon tetrachloride	0.00716	174	115	71	−4.7
	0.01354	—	4460	2040	−7.1

form cannot be present in significant amounts. In the case of cyclohexanol there is an equilibrium, according to MASSCHELEIN [6], between cyclic and open dimers, and the equilibrium constants are concentration dependent. In a certain concentration range the amount of the cyclic dimer increases with the concentration of alcohol. Polymers are formed, presumably, in two ways: the dimers are joined either to form linear chains or, primarily in the low-concentration range, cyclic tetramers [14].

Let us assume that in the concentration range $x_A \leq 0.1$ the predominant equilibrium is $2A_2 \rightleftharpoons A_4$. In this case the polymer band in the spectrum can be attributed mainly to cyclic tetramers [15]. The equilibrium constants

$$K_{2,4} = \frac{x_4}{x_2^2} \tag{4}$$

calculated from the spectra on the basis of this assumption, together with the heats of the association reactions are given in Table VI.

The values of association enthalpy are in agreement with the energy of the hydrogen bonds (−6.1 kcal/mole) (= 25.5 kJ/mole) in the cyclic tetramer of gaseous methanol [16].

The concentration dependence of $K_{2,4}$ is in a qualitative agreement with the features observable in Figs 2 and 3. The absolute value of $K_{2,4}$ is, however, too high, which may be related to the fact that the polymers present in large quantities at these concentrations distort the infrared spectra to a greater extent, through their higher extinction coefficients. This effect plays a less important role in the variation of the equilibrium constant with the temperature, which fact is also reflected in the acceptable value obtained for ΔH.

Conclusion

The infrared spectrophotometric investigations indicate the presence of various kinds of associated species in the system. The measured data for the monomer–dimer equilibrium are in agreement with those found in the

literature, and the values of association enthalpy obtained by assuming a dimer–tetramer equilibrium do not appear unreasonable either. On the basis of recent publications it has been assumed that in the concentration range investigated the polymers are present mainly in the form of cyclic tetramers. The validity of this assumption will be investigated in our next paper on the basis of the dielectric properties of the system.

*

We are indebted to dr. K. JÓNÁS for her valuable critical remarks.

List of symbols

A — monomeric alcohol,
i — index referring to the degree of polymerization,
ΔH — heat of association,
K_2 — equilibrium constant of dimerization,
$K_{2,4}$ — equilibrium constant of the formation of cyclic tetramers,
R — universal gas constant,
T — absolute temperature,
x — mole fraction.

REFERENCES

[1] PIMENTEL, G. C., MCCLELLAN, A. L.: The Hydrogen Bond. Freeman, San Francisco 1960
[2] VAN NESS, H. C., VAN WINKLE, J., RICHTOL, H. H., HOLLINGER, H. B.: J. Phys. Chem., **71,** 1483 (1967)
[3] GREEN, J. R., GRIFFITH, W. T.: J. Phys. Chem. Solids, **26,** 631 (1965)
[4] TIMMERMANS, J.: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1953
[5] KÖSSLER, I.: Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse. Ed. GEERT and K. G. PORTING. Akad. Verlagsges. Leipzig 1966
[6] MASSCHELEIN, W.: Spectrochim. Acta, **18,** 1557 (1962)
[7] CLERBAUX, T., ZEEGERS-HUYSKENS, TH.: Bull. Soc. Chim. Belg., **75,** 366 (1966)
[8] HUYSKENS, P., ZEEGERS-HUYSKENS, TH., DIEREK, M.: Ann. Soc. Sci. Brux., **78,** 175 (1964)
[9] MURTY, T.: Can. J. Chem., **48,** 184 (1970)
[10] FLETCHER, A. N., HELLER, C. A.: J. Phys. Chem., **71,** 3742 (1967)
[11] FLETCHER, A. N., HELLER, C. A.: J. Phys. Chem., **72,** 1939 (1968)
[12] FLETCHER, A. N., HELLER, C. A.: J. Phys. Chem., **75,** 1808 (1970)
[13] IBBITSON, D. A., MOORE, L. F.: Chem. Comm., **15,** 339 (1965)
[14] COGGESHALL, N. D., SAIER, E. L.: J. Amer. Chem. Soc., **73,** 5414 (1951)
[15] COBURN, W. C., JR., GONWOLD, E.: J. Amer. Chem. Soc., **80,** 1318 (1958)
[16] WELTNER, W., PITZER, K. S.: J. Amer. Chem. Soc., **73,** 2606 (1951)

Miklós NÁRAY; 1450 Budapest, POB 9, Hungary
János LISZI; 8201 Veszprém, POB 28, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 11—24 (1974)

ASSOCIATION OF CYCLOHEXANOL IN NON-POLAR SOLVENTS, II

DIELECTRIC PROPERTIES

J. LISZI* and M. NÁRAY**

*(*Institute of Physical Chemistry, University of Chemical Industries, Research Group for Electrochemistry, Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, **National Institute for Labour Hygiene, Budapest)*

Received March 1, 1973

The liquid-phase association of cyclohexanol in non-polar solvents has been studied. The dielectric properties show that the cyclic tetrameric form predominates in the vicinity of an alcohol mole fraction of $x_A = 0.1$, whereas in more concentrated solutions chain associates are formed. The equilibrium constant and the enthalpy of formation of the chain associates have been determined.

Our previous paper [1] was concerned with infrared spectrophotometric investigations on the liquid-phase association of cyclohexanol. It has been established that in the alcohol mole fraction range of 0.002—0.10 in non-polar solvents, the dimeric form predominates. With increasing alcohol concentration the higher associates become more and more preferred. Based on the measurements of dielectric properties, this paper is concerned with the structure of higher associates which occur in mixtures with higher alcohol content.

Experimental

The characteristics and purification of the reagents used in the measurements have been given in our previous paper [1]. The dielectric properties of the mixtures and pure components were determined with a WTW type DK 06 Multi-Dekameter. The sensitivity of the equipment is 10^{-4}, and its frequency range 100 kHz—12 MHz.

The equipment operates in the floating mode, with oscilloscope indication. Depending on the dielectric property to be determined, temperature-controlled cells MFL/1 Sor MFL/2S were used. The accuracy of the temperature control was ± 0.03 °C, and the measurements were carried out at 27, 35 and 45 °C. The experimental error varied between 0.001 and 0.01, depending on the dielectric property measured. The static dielectric constant was determined at 0.3 MHz. In solutions with higher alcohol concentrations the frequency dependence of the dielectric loss factor was measured in the frequency range of 2.5—12 MHz. At the frequency of 0.3 MHz the dielectric loss factor was also determined as a function of the concentration. The results thus obtained are given in Tables I and II, and in Figs 1 and 2.

Table I

Static dielectric constant (ε_0) of cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of cyclohexanol (x_A), at 27, 35 and 45 °C

x_A	ε_0		
	27 °C	35 °C	45 °C
0.0000	1.992	1.981	1.972
0.0067	2.014	2.001	1.993
0.0119	2.027	2.015	2.012
0.0147	2.032	2.030	2.015
0.0242	2.049	2.047	2.037
0.0477	2.112	2.098	2.095
0.0745	2.164	2.163	2.161
0.1005	2.210	2.192	2.170
0.2120	2.750	2.690	2.610
0.2952	3.351	3.189	3.134
0.3773	4.170	3.992	3.740
0.4894	5.681	5.235	4.796
0.5877	7.562	6.930	6.387
0.7008	10.041	9.206	8.454
0.8657	13.349	12.373	11.478
0.9082	13.886	12.917	11.838
1.0000	16.083	14.992	13.508

Table II

Static dielectric constant (ε_0) of cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures as a function of the nominal mole fraction of cyclohexanol (x_A), at 27, 35 and 45 °C

x_A	ε_0		
	27 °C	35 °C	45 °C
0.0000	2.218	2.207	2.188
0.0184	2.297	2.283	—
0.0600	2.416	2.407	2.398
0.1034	2.537	2.523	2.521
0.1244	2.613	2.606	2.602
0.2453	3.245	3.210	3.173
0.3597	4.235	4.214	4.047
0.5025	6.321	6.205	5.743
0.6652	9.805	9.127	8.794
0.7905	12.543	11.658	11.069
0.8838	14.309	13.546	12.751
1.0000	16.083	14.992	13.508

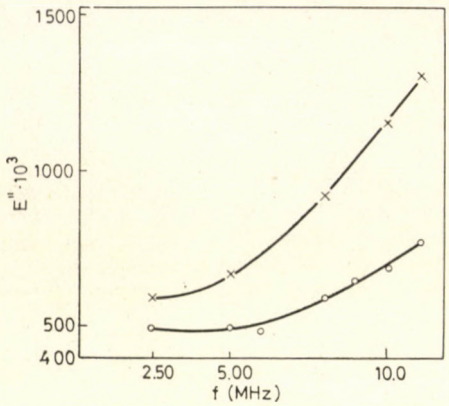


Fig. 1. Imaginary part of the dielectric constant (ε'') of the cyclohexanol–cyclohexane mixture with $x_A = 0.8657$, as a function of the frequency; × at 27 °C, ○ at 35 °C

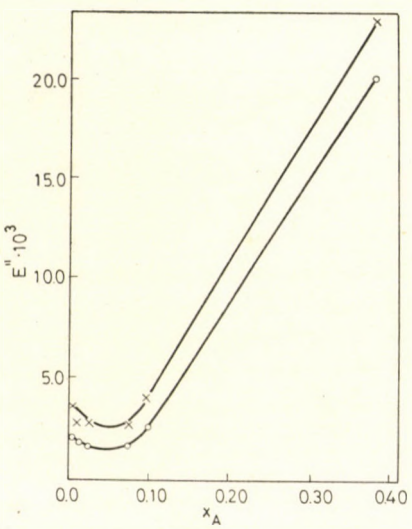


Fig. 2. Imaginary part of the dielectric constant (ε'') of cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol; × at 27 °C, ● at 35 °C

The density measurements required for the determination of molar polarization were carried out by pycnometric methods; in the measurements MTA KUTESZ pycnometers of 20 ml volume, equipped with a thermometer, were used. The temperature was controlled to within ± 0.1 °C. The results of these measurements are listed in Tables III and IV.

The application of Kirkwood's equation requires the determination of the refractive indices of the mixtures under study as a function of the composition and temperature. These measurements were performed with an Abbey-type refractometer. The results are shown in Figs 3 and 4.

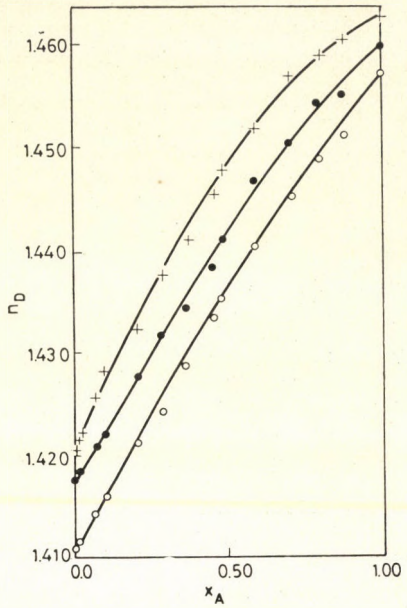


Fig. 3. Refractive index at the sodium *D*-line (n_D) of cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A); × at 27 °C, ● at 35 °C, ○ at 45 °C

Table III

Density of cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A), at 27, 35 and 45 °C

x_A	ϱ (g/cm³)		
	27 °C	35 °C	45 °C
0.0000	0.7716	0.7647	0.7568
0.0067	0.7728	0.7650	0.7576
0.0119	0.7735	0.7659	0.7581
0.0147	0.7738	0.7664	0.7585
0.0242	0.7755	0.7683	0.7604
0.0477	0.7812	0.7718	0.7642
0.0745	0.7843	0.7767	0.7688
0.1005	0.7876	0.7807	—
0.2120	0.8073	0.8001	0.7923
0.2952	0.8208	0.8170	0.8064
0.3773	0.8357	0.8286	0.8209
0.4557	0.8501	0.8425	0.8332
0.4894	—	0.8482	0.8407
0.5877	0.8718	0.8655	0.8570
0.7008	0.8902	0.8840	0.8765
0.8657	0.9209	0.9143	0.9053
1.0000	0.9443	0.9386	0.9286

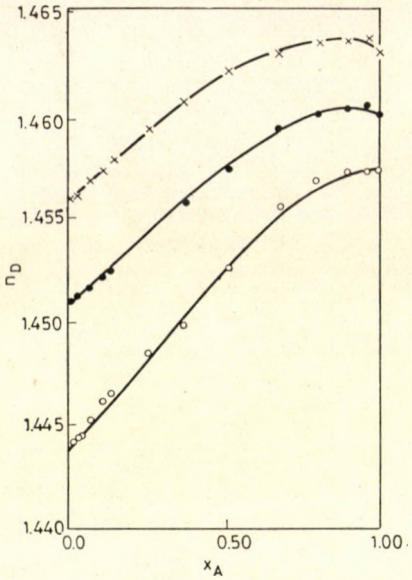


Fig. 4. Refractive index at the sodium *D*-line (n_D) of cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A); × at 27 °C, ● at 35 °C, ○ at 45 °C

Table IV

Density of cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures (ϱ) as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A), at 27, 35 and 45 °C

x_A	ϱ (g/cm³)		
	27 °C	35 °C	45 C
0.0000	1.5771	1.5613	1.5466
0.0111	1.5690	1.5529	1.5377
0.0164	1.5652	1.5493	1.5322
0.0184	1.5635	1.5480	1.5310
0.0600	1.5340	1.5192	1.5024
0.1034	1.5035	1.4895	1.4728
0.1244	1.4885	1.4752	1.4594
0.2037	1.4391	1.4252	1.4087
0.2453	1.4130	1.3942	1.3823
0.3368	1.3522	1.3403	1.3242
0.3597	1.3373	1.3259	1.3091
0.5025	1.2480	1.2360	1.2250
0.6652	1.1445	1.1348	1.1231
0.7387	1.1002	1.0901	1.0809
0.7905	1.0689	1.0588	1.0501
0.8838	1.0132	1.0034	0.9960
0.9529	0.9753	0.9646	0.9576
1.0000	0.9443	0.9386	0.9286

Discussion

Provided that there are no 'special' interactions in a liquid mixture, the molar polarization is a linear function of the composition 2.* The molar polarization was determined by means of the Kirkwood equation [3, 4, 5]:

$$P = \frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0} v = P_e + P_a + \frac{4\pi N \mu^2 g}{9kT} \quad (1)$$

where

P — the molar polarization,
ε_0 — the static (low-frequency) dielectric constant,
v — the molar volume,
P_e — the electron polarization,
P_a — the atomic polarization,
N — Avogadro's number,

Table V

Molar polarization of cyclohexanol–cyclohexane mixtures, calculated from the Kirkwood equation

x_A	27 °C	35 °C	45 °C
0.0000	30.07	30.05	30.11
0.0000	30.07	30.05	30.11
0.00439	30.40	30.41	30.30
0.00650	30.59	30.49	30.71
0.01190	31.01	30.99	—
0.01466	31.16	31.42	31.30
0.0242	31.60	31.86	31.31
0.0477	33.22	33.25	33.50
0.0745	34.64	34.97	35.27
0.1005	38.43	35.74	—
0.2120	49.84	48.73	47.11
0.2952	65.02	61.22	60.62
0.3773	85.14	81.43	75.84
0.4894	—	111.82	101.93
0.5877	166.84	152.72	140.93
0.7008	255.97	207.42	190.91
0.8657	303.00	281.87	263.07
0.9082	315.53	294.63	271.57
1.0000	366.57	342.86	310.90

* It is to be noted that a deviation from linearity may also be found if the sizes of the molecules are very different. However, this effect can be, in the first approximation, disregarded in our case, because in calculations on the properties of liquid mixtures the sizes of two molecular species are regarded 'very different' only if the two volumes differ more than by a factor of two [6].

Table VI

Molar polarization of cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures, calculated from the Kirkwood equation

x_A	27 °C	35 °C	45 °C
0.0000	32.39	32.42	32.25
0.0184	34.31	34.32	—
0.0600	37.29	37.44	—
0.1034	40.33	40.37	40.78
0.1244	42.22	42.31	42.80
0.2453	56.51	57.89	56.89
0.3597	80.38	81.18	78.18
0.5025	129.71	128.29	118.66
0.6652	212.26	198.30	192.54
0.7905	278.00	259.19	248.11
0.8838	321.43	306.54	289.89
1.0000	366.57	342.86	310.90

μ — the permanent dipole moment,
k — Boltzmann's constant,
T — the absolute temperature, and
g — the Kirkwood factor.

The values of molar polarization calculated from Eq. (1) are given in Tables V and VI.

The data listed in Tables V and VI indicate the presence of special interactions. However, the molar polarization of cyclohexanol, which is forming the associates, is considerably more informative than that of the mixture. The molar polarization of cyclohexanol was evaluated from the equation

$$P_{\text{mixt}} = P_A x_A + P_B x_B \tag{2}$$

where

P — molar polarization,
x — mole fraction,
A — denotes the alcohol component, and
B — denotes the non-polar component.

The application of Eq. (2) implies the assumption that there is no specific interaction between the alcohol and the non-polar component, and the change in P_B caused by induction effects can be neglected. The results obtained are shown in Figs 5 and 6. According to the diagrams, the molar polarization of alcohol has a minimum in the vicinity of $x_A \sim 0.1$ in both systems, at every

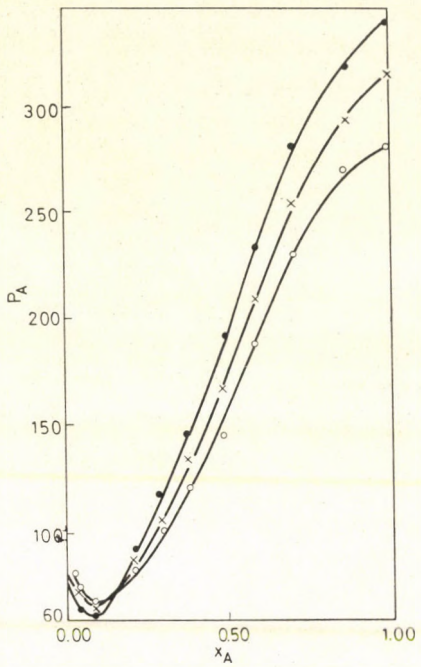


Fig. 5. Molar polarization of cyclohexanol in cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A); × at 27 °C, ● at 35 °C, ○ at 45 °C

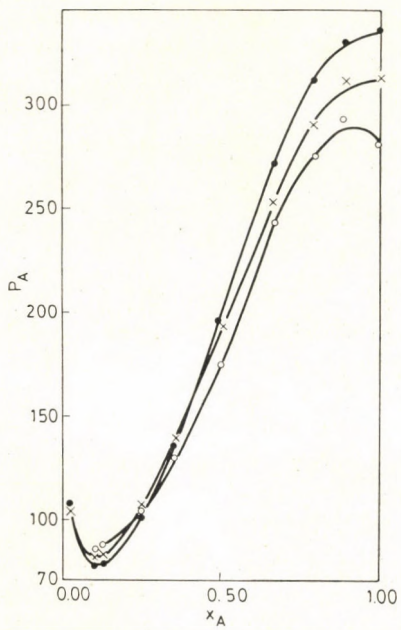


Fig. 6. Molar polarization of cyclohexanol in cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A); × at 27 °C, ● at 35 °C, ○ at 45 °C

temperature investigated. If the effect of association on the atomic polarization is neglected, it must follow that the minimum is due to the variation of the orientation polarization. At the minimum of the molar polarization of cyclohexanol an associate with a small dipole moment must be present. Associates of small dipole moments presumably have cyclic structures and are, in the present case, mostly dimers and tetramers. The presence of dimers in appreciable amounts is not supported either by the infrared data [1], or by the average degree of polymerization of 2.5 calculated for a similar composition from liquid–vapour equilibrium data [7] of the cyclohexanol–cyclohexane mixture. The same conclusion can be drawn from the data given by CLERBAUX and ZEEGERS-HUYSKENS [8], which pertain to cyclohexane solutions of butanol, hexanol and octanol. From these data average degrees of polymerization ranging between 3.5 and 4.0 can be obtained for compositions similar to the above. The measurements of IBBITSON and MOORE [9] on ethanol–carbon tetrachloride mixtures of the corresponding composition also confirm the existence of the tetrameric form.

Consequently, the minimum of the molar polarization of cyclohexanol is in all probability due to the presence of cyclic tetramers. As also indicated by Figs 5 and 6, the molar polarization of cyclohexanol increases with the concentration which fact, in agreement with the data obtained by infrared measurements [1], indicates the formation of increasingly higher polymers.

In further investigations on the nature of the associates formed in mixtures of cyclohexanol content the g-factor of Kirkwood was also taken into account. The values of g were determined from Eq. (1), with minor modifications to give

$$g\mu^2 = \frac{9kTM}{4\pi N\varrho} \frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 1} \tag{3}$$

where

M — the molecular weight,

ϱ — the density, and

ε_∞ — the square of the refractive index extrapolated to 'infinite wavelength' (in the literature it is often termed intrinsic refractive index).

The deviation from unity of the value of g is the measure of the hindered molecular rotation, *i.e.*, that of the hindrance caused by short-range intermolecular forces. If the neighbouring dipoles prefer the parallel alignment, which corresponds to chain associates in the systems studied, g is greater than unity. If the antiparallel alignment predominates, which corresponds to a cyclic structure, g is less than unity. The g-factor can be given as the product of two factors; one is determined by the hindrance of the reorientation of the dipoles through local rotation, along the field, and the other by the degree of polymerization of the alcohol molecules [10, 11].

The permanent dipole moment, μ, and the term ε_∞ in Eq. (3) should be discussed separately. The permanent dipole moment may be determined experimentally in the gas phase (μ_g), or in non-polar solutions at infinite dilution (μ_s). It has been shown by BÖTTCHER [12] that, if the reactive space is taken into account, these experimentally determined quantities are connected through the eqnation

$$\mu_g^2 = \frac{(\varepsilon_s + 2)(2\varepsilon_s + 1)}{9\,\varepsilon_s}\,\mu_s^2 \tag{4}$$

where

μ_g — the permanent dipole moment measured in the gas phase,
μ_s — the permanent dipole moment measured in non-polar solutions, and
ε_s — the dielectric constant of the non-polar solvent.

In the liquid phase the reactive space increases the permanent dipole moment of the molecules with respect to the gas phase value, according to the equation

$$\mu = \frac{(\varepsilon_\infty + 2)(2\varepsilon_0 + 1)}{3\,(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}\,\mu_g \tag{5}$$

where ε_0 is the dielectric constant of the liquid or mixture, and ε_∞ is the square of the refractive index of the liquid, extrapolated to infinite wavelength. It has been found [13] that ε_∞ is 5—10% higher than the square of the refractive index measured at the sodium D-line. Our calculations were carried out under the assumption that

$$\varepsilon_\infty = n_D^2$$

where n_D is the refractive index of tez mixture measured at the sodium D-line.

Owing to uncertainties arising from the value of the permanent dipole moment, μ, and from the approximation inherent in Eq. (6), the value of g is not particularly significant. It is of relevance, however, within one series of measurements, since it responds to the changes taking place in the structure of the liquid. The value of $g\mu^2$ was determined from Eq. (3). According to the literature [14], the dipole moment of cyclohexanol in carbon tetrachloride is $\mu_s = 1.86\ D$. Now, the value of μ_g was calculated from μ_s by Eq. (4), and μ was evaluated from this value by Eq. (5). The value of g was then determined from the expression $g\mu^2/\mu^2$, where the value of the numerator comes from Eq. (3), and that of the denominator from Eq. (5). The results are given in Figs 7 and 8.

The diagrams illustrate that in the vicinity of $x_A \sim 0.1$ the value of g is less than unity for both mixtures, which indicates an antiparallel alignment, corresponding, in our case, to a cyclic associate. Combining this fact with the

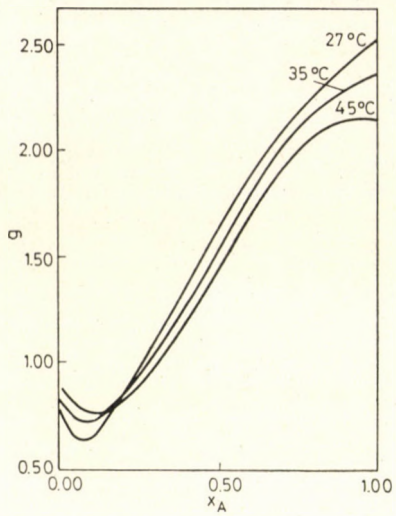


Fig. 7. The Kirkwood *g*-factor of cyclohexanol in cyclohexanol–cyclohexane mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A)

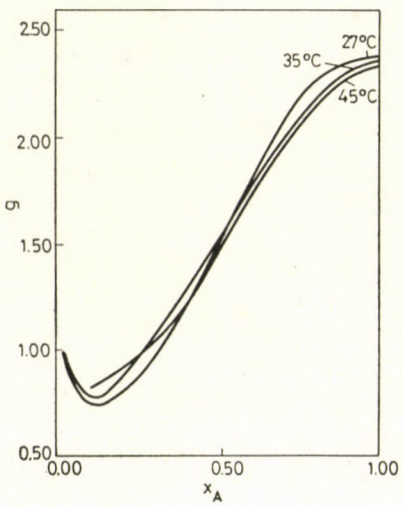


Fig. 8. The Kirkwood *g*-factor of cyclohexanol in cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A)

results of infrared studies [1], and the facts given previously in this paper, one may conclude that this associate is in all likelihood a cyclic tetramer. The cyclic dimers present in the low-concentration range could not be detected by dielectric methods owing to technical reasons. When the concentration is increased, the value of *g* becomes higher than unity, and its variation with the concentration is practically monotonous, indicating that in solutions with

higher alcohol concentrations the chain associates become the predominant form.

A relationship can be found in the literature [15—17] for 'infinite' linear polymers, between the g-factor of Kirkwood and the equilibrium constant of association. The derivation of this relationship is based on the following simplifying assumptions:

(1) Associates of infinite length are formed and the conditions of the ideally associated liquid model [18] are fulfilled.

(2) The equilibrium constant K_i of the reaction $A_i + A_1 \rightleftharpoons A_{i+1}$ is independent of the value of i (mixtures of MECKE—KEMPTER [19] type).

(3) The deviation of g from unity is solely due to the association phenomena.

On the basis of these assumptions, any of which is only of approximate nature, the following relationship can be derived between g and K_i

$$g = \frac{1 + K_i C_1}{1 - K_i C_1} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} C_i i^2}{C_0} \tag{7}$$

where

C_1 — the concentration of the monomer,
C_0 — the nominal alcohol concentration,
i — the number of monomers in the polymer, and
K_i — the equilibrium constant of association.

The amount of the monomer in pure cyclohexanol can be calculated from liquid–gas equilibrium data, and this value can be found in the literature [7]. From the g-values determined by us, and the above data, the equilibrium constant of the association, K_i, was determined by means of Eq. (7). The results are given in Table VII.

Table VII

Association equilibrium constant of polymerization as a function of the temperature

t °C	K_i
27	17.2
35	15.9
45	13.9

The data of Table VII were used for calculating the association enthalpy by means of the VAN'T HOFF equation. The calculated value, $\Delta h = 3.5$ kcal/mole (= 14.7 kJ/mole) appears to be reasonable. It is to be noted, however, that the reliability of the values of K_i calculated from g is doubtful, owing to the simplifications made in the derivation of Eq. (7).

Eq. (7) can be transformed into the following simpler form [13]

$$K_i C_0 = \frac{g^2 - 1}{4} .$$

Accordingly, if $\log_{10}(g^2 - 1)$ is plotted against the reciprocal of the absolute temperature, one should obtain a straight line with a slope of $\Delta h/2.3R$, where Δh is the association enthalpy. For pure cyclohexanol this plot is given in Fig. 9. From the slope an association enthalpy of 4.1 kcal/mole (= 17.2 kJ/mole) can be obtained.

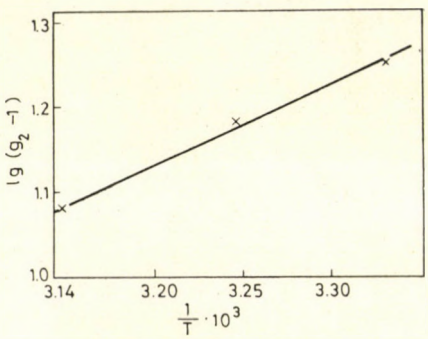


Fig. 9. The $\log_{10}(g^2 - 1)$ *vs.* $1/T$ plot for pure cyclohexanol

As to the nature of the associates formed in mixtures containing alcohol, valuable information can be gained from the dielectric dispersion data and the dielectric loss factors. The imaginary part of the dielectric constant (ε''), as a function of frequency, is given in Fig. 1 for a cyclohexanol–cyclohexane mixture with an alcohol mole fraction of $x_A = 0.8657$. It has been shown above that in this concentration range the solutions contain chain associates, polymers. The data of Fig. 1 indicate the presence of a molecular aggregate, polymer, having a maximum absorption frequency of 10^7—10^9 Hz. (Owing to technical reasons, only one wing of the absorption spectrum could be measured, as shown in Fig. 1.) The above relaxation frequency corresponds to relaxation times of the order of 10^{-7}—10^{-9} s. The relaxation frequencies of monomeric alcohols are, according to the literature, in the order of 10^{-12} s, *i.e.*, several orders lower than the values measured in our case. In agreement with the static measurements, the relaxation times of 10^{-7}—10^{-9} s must be due to the alcohol polymers.

Figure 2 illustrates the concentration dependence of the imaginary part of the dielectric constant (ε'') of the cyclohexanol–cyclohexane mixture at a constant frequency of 0.3 MHz. According to the diagram, the dipole concentration has a minimum in the vicinity of the alcohol mole fraction $x_A = 0.07$, which indicates the presence of a cyclic associate, *i.e.*, of a cyclic tetramer, as follows from the foregoing discussion.

Conclusion

According to the dielectric measurements carried out in the vicinity of the alcohol mole fraction $x_A = 0.1$, the cyclic tetrameric form is predominant in the solutions, whereas at higher concentrations chain associates are formed. When studying the association properties of alcohols, various equilibrium constants should be taken into consideration, as also pointed out by PRIGOGINE and MALECKI [21]. The different equilibrium constants are not independent of each other, they may give rise, however, to energetically different products.

It will be the subject of our next paper to investigate how these different association equilibria influence the thermodynamic properties of binary mixtures of cyclohexanol.

REFERENCES

[1] NÁRAY, M., LISZI, J.: Acta Chim. (Budapest) **81**, 1 (1974)
[2] SMYTH C. P.: Dielectric Behaviour and Structure. McGraw-Hill, New York 1955
[3] LOISELEUR, H., MERLIN, J. C., PARIS, R. A.: J. Chim. phys., 1231, (1964)
[4] LOISELEUR, H.: These, Lyon 1965
[5] MOELWYN-HUGHES, E. A., THORPE, P. L.: Proc. Roy. Soc. Ser. A., **277**, 423 (1964)
[6] MOELWYN-HUGHES, E. A.: Physikalische Chemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970
[7] CHEVALLEY, J.: Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C., **250**, 3326 (1960)
[8] CLERBAUX, T., ZEEGERS-HUYSKENS, TH.: Bull. Soc. Chim. Belg., **75**, 366 (1966)
[9] IBBITSON, D. A., MOORE, L. F.: Chem. Comm., **15**, 339 (1965)
[10] HOBBS, M. E., IHON, M. S., EYRING, H.: Proc. Nat. Ac. Sci. U. S., **56**, 31 (1966)
[11] IHON, M. S., VAN ARTSDALEN, H., GROSH, J., EYRING, H.: J. Chem. Phys., **47**, 2231 (1967)
[12] BÖTTCHER C. J. F.: Theory of Electronic Polarization. Elsevier, Amsterdam 1952
[13] HILL, N. E., VANGHAN, W. E., PRICE, A. H., DAVIES, M.: Dielectric Properties and Molecular Behaviour. van Nostrand Reinhold, London 1969
[14] MCCLELLAN, A. L.: Tables of Experimental Dipole Moments. Freeman, San Francisco 1963
[15] COLE, R. H.: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2021 (1955)
[16] DANNHAUSER, W., FLUEKINGER, A. F.: J. Chem. Phys., **38**, 69 (1963)
[17] LIN, R. Y., DANNHAUSER, W.: J. Phys. Chem., **67**, 1805 (1963)
[18] PRIGOGINE, I., DEFAY, R.: Chemische Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag, Leipzig 1962
[19] KEMPTER, A., MECKE, R.: Z. phys. Chem., B**46**, 229 (1940)
[20] CROSSLEY, J.: Can. J. Chem., **49**, 712 (1971)
[21] PRIGOGINE, I., MALECKI, J.: J. Chem. Phys., **43**, 1351 (1965)

János LISZI; 8201 Veszprém, POB 28, Hungary
Miklós NÁRAY; 1450 Budapest 9 POB 22, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 25—30 (1974)

ASSOCIATION OF CYCLOHEXANOL IN NON-POLAR SOLVENTS, III

THERMODYNAMIC PROPERTIES

M. NÁRAY* and J. LISZI**

*(*National Institute for Labour Hygiene, Budapest and **Department of Physical Chemistry, University of Chemical Engineering, Veszprém, and Electrochemical Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Veszprém)*

Received March 19, 1973

The changes of the excess volume of mixing, of the excess free enthalpy, of the enthalpy and of the excess entropy of systems containing cyclohexanol have been investigated. It has been established that the results indicate both the association of the alcohol and intermolecular interactions.

It has been shown previously [1, 2] by infrared spectrophotometric and dielectric measurements that in the mixtures of cyclohexanol with non-polar solvents the following association equilibria play a decisive role: at alcohol mole fractions of 0.02—0.07 the monomer–dimer equilibrium, in the vicinity of 0.1 the dimer–tetramer equilibrium, and at higher alcohol fractions the linear polymer formation.

In the present communication, some of the thermodynamic properties of cyclohexanol–cyclohexane and cyclohexanol–carbon tetrachloride mixtures will be described, together with the effect of the association of cyclohexanol in the liquid phase on the thermodynamic properties.

Experimental

The materials used in the experiments have been described earlier [1], as well as the results of density measurements [2]. The excess molar volumes of mixing, calculated on the basis of density data are shown in Tables I and II.

The variation of the enthalpy of mixing has been determined for the system cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C. The experimental method is known from the literature [3]. Results are shown in Table III and in Fig. 1.

Evaluation of the results

CHEVALLEY [4] has determined the vapour–liquid equilibrium data of the mixture cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C. Assuming the vapour phase as ideal, we calculated from these data the activity coefficients of the nominal

Table I

Excess molar volume of mixing of the system cyclohexanol–cyclohexane ($cm^3\ mole^{-1}$) as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A) and of the temperature

x_A	27 °C	35 °C	45 °C
0.0242	0.03	0.16	0.14
0.1005	0.13	0.14	0.17
0.2952	0.11	0.12	0.15
0.3773	0.04	0.04	0.09
0.4894	0.00	0.01	0.03
0.5877	−0.07	−0.05	−0.02
0.7008	−0.09	−0.08	−0.05
0.8657	−0.07	−0.09	−0.06

components (γ_A and γ_B). If the activation coefficients are known, the excess molar free enthalpy mixing (g^E) is given by the following formula:

$$g^E = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B). \tag{1}$$

From the excess free enthalpy of mixing and the change in mixing enthalpy measured by us, the excess entropy of mixing (s^E) has been calculated on the basis of the following equation:

$$g^E = h_e - Ts^E. \tag{2}$$

Table II

Excess molar volume of mixing of the system cyclohexanol–carbon tetrachloride ($cm^3\ mole^{-1}$) as a function of the nominal mole fraction of the alcohol (x_A) and of the temperature

x_A	27 °C	35 °C	45 °C
0.0111	0.01	0.05	0.16
0.1051	0.21	0.27	0.33
0.2037	0.00	0.02	0.27
0.3368	−0.03	−0.08	0.13
0.5019	−0.07	−0.12	−0.10
0.6205	−0.13	−0.05	−0.05
0.7387	−0.07	−0.02	−0.03
0.8793	−0.09	−0.06	−0.07

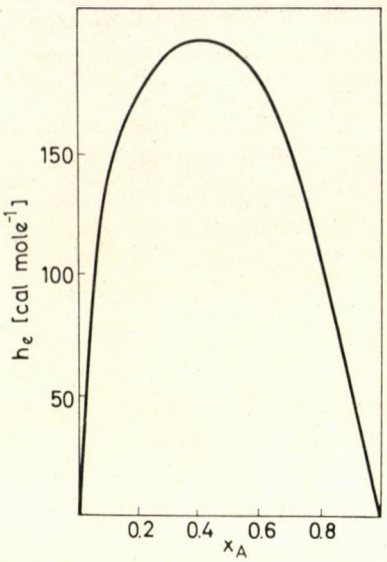


Fig. 1. Variation of the enthalpy of mixing for the system cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C

Table III

Enthalpy of mixing for the system cyclohexanol–cyclohexane (h_e) as a function of the nominal mole fraction of cyclohexanol (x_A) at 35 °C

x_A	h_e(cal mole^{-1})
0.0100	24
0.0200	50
0.0700	110
0.1000	135
0.1235	153
0.2169	178
0.2618	181
0.2913	185
0.3281	192
0.3559	196
0.3776	197
0.4398	198
0.5242	190
0.6337	177
0.7943	110
0.9049	65

The results are listed in Table IV.

Table IV

Excess free enthalpy of mixing and the excess entropy of mixing of the system cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C as a function of the nominal mole fraction (x_A) of the alcohol

x_A	g^E (cal mole^{-1})	s^E (cal mole^{-1} K^{-1}) 10^2
0.0100	16.5	2.53
0.0200	33.2	5.09
0.0700	93.0	5.58
0.1000	119.5	4.87
0.1235	137.2	2.19
0.1500	157.7	0.81
0.2000	185.5	−4.09
0.3000	219.4	−9.93
0.4000	233.7	−12.07
0.5000	229.8	−11.62
0.6000	210.8	−9.94
0.7000	183.6	−8.44
0.8000	129.4	−6.29
0.9000	77.4	−1.72

The excess entropy of mixing of the system cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C is shown also in Fig. 2. It can be seen that in the vicinity of $x_A \sim 0.1$,

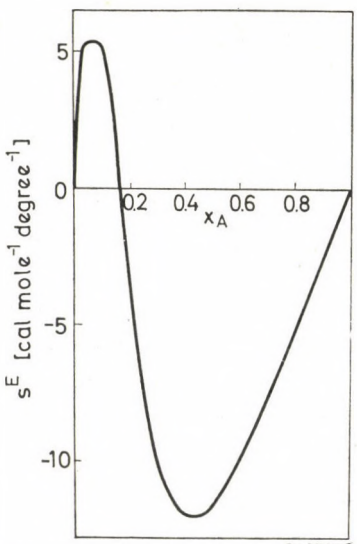


Fig. 2. Variation of the excess entropy of mixing for the system cyclohexanol–cyclohexane at 35 °C

s^E is positive, while at higher concentrations, by definition it approaches zero, through negative values exhibiting a minimum.

One of the possible explanations of the phenomenon, which is in accordance with our earlier investigations [1, 2], is the following: Disregarding the monomer–dimer equilibrium occurring at very low alcohol concentrations, there are two association processes in the systems investigated, *i.e.*, the formation of cyclic and linear polymers. Thes eare interdependent parallel processes yielding energetically different products. It must be remembered further that in the mixtures of substances inclined to association, the change in thermodynamic properties cannot be ascribed to the formation of hydrogen bonds alone, but various interactions between the associates and the solvent play also an important role [9, 10, 15, 16]. The formation of the associates is accompanied by a decrease in entropy, whereas dissociation causes an increase in entropy. Since the extent of association is highest in pure alcohol, a positive change in entropy is caused by the dilution of alcohol. According to Fig. 2, over a predominant part of the total concentration range, a considerable negative change in mixing entropy can be observed. This course of the curve may

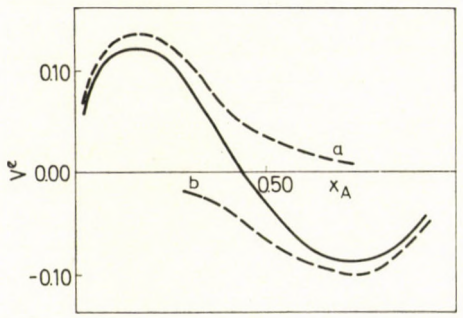


Fig. 3. Variation of the excess volume of mixing for the system cyclohexanol–cyclohexane at 27 °C

be explained by presuming that the interaction between the associates and the solvent produces a negative change in the excess entropy of mixing. The curve shown in Fig. 2 may be produced as the resultant of the positive change in entropy caused by dissociation and the negative change in entropy caused by intermolecular interactions. In addition to the factors discussed above, an important role must be attributed also to the entropy correction, becoming necessary on account of different form and size [5, 6, 7, 8]. As has been shown in the literature, this correction may already be rather important with $K = 50$.

The change in the excess volume of mixing may have a similar explanation. Pertinent results are shown in Tables I and II. These results agree well with those obtained by CHEVALLEY [4] for the system cyclohexanol–cyclohexane. Similar *S*-shaped V^E *vs.* x_A curves were measured by several authors

for mixtures of alcohols and non-polar substances [9, 10, 11, 12, 13]. BOULE [14] has shown that the formation of linear hydrogen bonds decreases the molar volume, and this decrease is characteristic of the size of the associate.

Two effects must be taken into account in the mixtures investigated: during dilution with the non-polar substance, dissociation causes a positive change in the volume of mixing (see Fig. 3, curve *a*), and the tendency of this change is strongly affected by the high space requirement of the tetramers formed in the given concentration range. On the other hand, molecular interactions produce a negative change in the volume of mixing (see Fig. 3, curve *b*). The resultant of the two processes may give the curve plotted from our results.

Thus, the thermodynamic properties support the qualitative picture formed on the basis of our infrared spectrophotometric and dielectric investigation on the association of cyclohexanol in non-polar solvents. Data available so far are insufficient for the quantitative interpretation of the results, for which further studies are needed.

REFERENCES

[1] NÁRAY, M., LISZI, J.: Acta Chim. (Budapest) **81**, 1 (1974)
[2] LISZI, J., NÁRAY, M.: Acta Chim. (Budapest) **81**, 11 (1974)
[3] RATKOVICS, F.: Magy. Kém. Foly. **77**, 499 (1971)
[4] CHEVALLEY, J.: Bull. Soc. Chim. France, 510 (1961)
[5] COGGESHALL, N. D., SAIER, E. L.: J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5414 (1951)
[6] SAROLÁS-MATHOT, L.: Trans. Faraday Soc., **49**, 8 (1953)
[7] SOSUKOWSKA-KEHIAIAN, H.: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim., **14**, 573 (1966)
[8] SOSUKOWSKA-KEHIAIAN, K., KEHIAIAN, H.: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim., **14**, 573 (1966)
[9] BROWN, J., SMITH, F.: Aust. J. Chem., **15**, 1 (1972)
[10] BROWN, J., SMITH, F.: Aust. J. Chem., **15**, 9 (1962)
[11] DIAZ PEÑA, D. M., CAVERO, B.: An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B, **60**, 429 (1964)
[12] PARDO, F., VAN NESS, H. C.: J. Chem. Eng. Data, **10**, 163 (1965)
[13] VAN NESS, H. C., MACHADO, R. L.: J. Chem. Eng. Data, **12**, 217 (1967)
[14] BOULE, P.: Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C., **268**, 5 (1969)
[15] MISZEN, N., MOELWYN-HUGHES, E. A.: Trans. Faraday Soc., **53**, 602 (1967)
[16] SCHNEIDER, W. G.: J. Phys. Chem., **66**, 2633 (1962)

Miklós NÁRAY; 1450 Budapest 9. POB 22, Hungary
János LISZI; 8201 Veszprém, POB 28, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 31—41 (1974)

THE EFFECT OF AXIAL INJECTION OF ARGON ON AN ANALYTICAL LIGHT SOURCE, I

STUDY OF THE KINETIC EFFECT OF THE ARGON GAS FLOW

I. LAKATOS* and L. PAKSY**

*(*Research Laboratory for Reservoir Engineering of the Hungarian Academy of Sciences, Miskolc-Egyetemváros, **Lenin Metallurgical Works, Miskolc)*

Received May 21, 1973

This series deals with the effect of the axial injection of the argon gas on the analytical light source in the course of solution and solid analyses. As the first step in the investigation, the present paper uses the change in self-absorption to prove that the axial injection of the argon gives quite different results than the use of other types of gas injection. The flow-kinetic effect of the axial injection also is analyzed in detail.

It was found that the flow-kinetic effects of the axial injection are manifested in

a) the change of the self-absorption and the line profile; and

b) greater uniformity of the distribution of the line intensities along the electrode gap.

The experimental data show that the flow-kinetic effect depends on the kinetic energy of the flowing gas and on the density of the vapour in the electrode space.

Introduction

During the past twenty years numerous structural solutions have been developed for production of closed [1—11] and open [12—21] gas atmospheres in the analytical light sources. These studies have been made of the effect on the light source of practically all gas-phase materials, including chlorine and iodine vapours [6—8]. A brief survey of the literature shows that valuable results have been obtained in the chemical explanation of the effect of closed and open gas atmospheres on the evaporation and excitation [1, 15—18, 22], but the interpretation of the many phenomena observed in the case of spark excitation is far from being a solved problem [23—27].

In the course of our earlier experiments [28—32] it proved possible to develop one of the simplest structural solutions for the production of open gas atmospheres: axial injection of the argon gas. The principle of the new method is that the various gases are passed into the analytical light source through an internal hole in the upper electrode. Our experience to date indicates that the injection of argon and krypton is very advantageous [27, 29, 31 32], since these gases lead to improvements in the detection power, reproducibility and accuracy of the analytical method. It may rightly be assumed, therefore, that this new structural solution has resulted in a generally applicable and simple spectrochemical method.

In this series a study has been made of the effect of axial injection of argon on the analytical light source during analysis of both solids and solution

(rotrod method). Systematic experiments were used to illustrate the fundamental phenomena resulting from the axial injection of argon: the change of the intensity distribution along the electrode gap; the decrease of self-absorption; the change of the line profiles and the line intensities (all these phenomena as a function of the excitation potential of the lines); and the combined effect of the argon and the organic solvents. From these results conclusions are drawn as to the mechanism of kinetic effects, and practical examples are used (the analysis of metals and solutions) to confirm the increased accuracy and detection power.

As the first step of the investigation the change of self-absorption is used to prove that the axial injection of argon gives a quite different result than the use of other types of injection. Also the flow-kinetic effect of the axial injection of argon is analyzed in detail.

Experimental

The data relating to the apparatus, electrodes and spectral plates used in the experimental work, the excitation conditions employed and the processing of the spectral plates are listed in Table I.

Table I

Recording conditions

	Solution analyses	Solid analyses
Spectrograph	Zeiss Q-24 medium-dispersion quartz spectrograph	
Slit width	10 μm	15 μm
Excitation apparatus and excitation parameters	HFO-2 Feussner system high-potential spark-exciter (C = 1.5—24.0 nF; L = 0—5 mH); and BIG 100 intermitter arc-exciter (current strength: 2—5 A; number of discharges: 100/sec)	
Electrodes	Electrocarbon SU-401 disc electrode, Ringsdorff RWO, external $\varnothing$ = 6 mm, drilling $\varnothing$ = 3 mm	Spectral pure metal of various materials (Johnson — Matthey) external $\varnothing$ = 5—6 mm, drilling $\varnothing$ = 3 mm
Electrode distance	2—5 mm	
Illumination	Three-lens intermediate projection	
Diaphragm aperture	5 mm	
Spectral plate	Gevaert Scientia 34 B 50 (6×24 and 9×24)	
Processing development	Kodak D 19, 5 min, 20 C	Agfa 36 fast developer, 30 sec (33)
interruption	2.5% acetic acid,	10 sec
fixing	acid fixer,	10 min
washing	distilled water,	15 min
Spectral line photometer	Zeiss G-II rapid photometer	

The rotating-disc support used for the analysis of solutions differed from the generally enployed type in that the axle of the disc was driven by a dc bucket-motor *via* a fixed dual drive, with the aid of stabilized dc voltage supply unit. This equipment permitted reproducibility in the change of the rate of rotation of the disc in the range 0—120 r. p. m.

The organic solutions used for the spectral photographs were prepared from organic metal complexes made from compounds of analytical purity by prescribed methods [34, 35]. Cobalt(III), copper(II) and iron(III) were present in solutions in the form of their acetylacetonato complexes, vanadium(IV) was present as its hydroxy-acetylacetonato complex and nickel(II) was present as its dipyridyl-acetylacetonato complex.

Any deviation from the given experimental conditions will be noted later.

Results and discussion

The benefit of the axial injection of argon, in contrast with other structural solutions, is very well proved by the behaviour of the profile of the Mg I 285.2 nm line. This can be seen in Figure 1, which shows the result for an air atmosphere (A), the axial injection of argon (B) and a Schöntag cell (C). The recording was made with intermittent arc excitation (current strength 4 A), using a magnesium electrode of spectral purity with 3 mm internal diameter hole.

On the basis of Figure 1 it can be stated that the axial injection of argon *completely eliminates the self-absorption* (B), while the line width for the

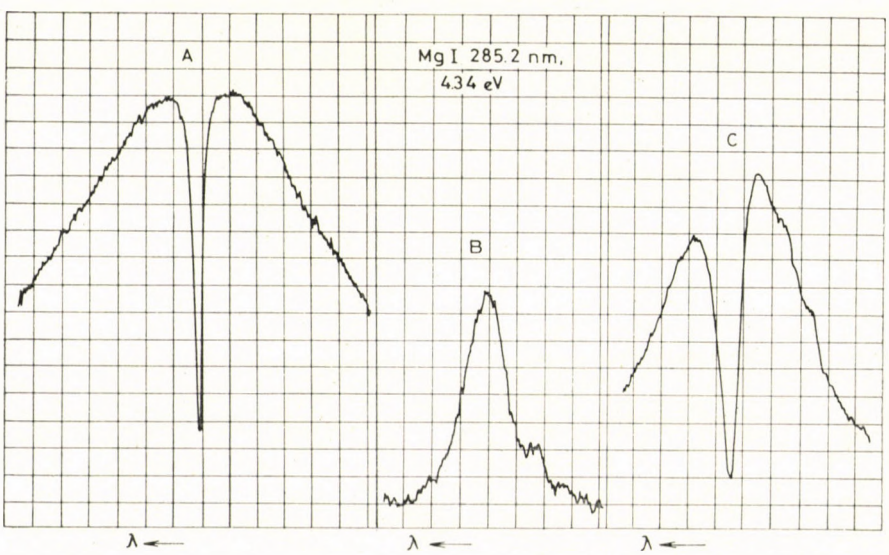


Fig. 1. Profile of the Mg I 285.2 nm line in a stationary air atmosphere (A), with axial injection of argon (B) and in a Schöntag gas-cell (C). Flow rate of argon: 2.0 dm^3/min

Schöntag cell case is merely less (C) than that for the air atmosphere (A). At the same time the emission maximum of the line is shifted towards shorter wavelengths (the line becomes asymmetric).

In the case of the axial injection of argon, there is also a characteristic change in the profile of the ionic magnesium lines of various excitation potentials (Mg II 279.0 nm (8.85 eV), Mg II 279.5 nm (4.43 eV), Mg II 279.8 nm (8.86 eV) and Mg II 280.2 nm (4.42 eV)); this is shown in Figure 2.

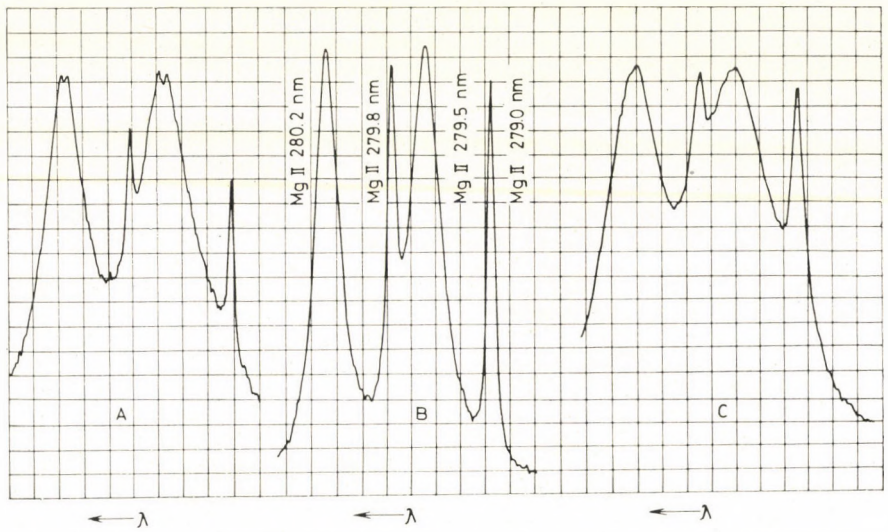


Fig. 2. Change of profile of magnesium ionic lines in a stationary air atmosphere (A), with axial injection of argon (B), and in a Schöntag gas-cell (C). Flow rate of argon: 2.0 dm^3/min

It can readily be seen that the self-absorption occurring in the Mg II 280.2 nm and the Mg II 279.5 nm lines in case A is completely absent in case B, while with tangential gas flow (case C) the peaks of the lines are flat, due to the self-absorption. Simultaneously, there is also a significant increase in the widths of the lines. A further characteristic is that the intensities of the lines in cases B and C (argon injection) are larger than in case A (air atmosphere). A similar phenomenon can be observed in the Mg II 448.1 nm (11.63 eV) line, and also in the various self-absorption lines of aluminium. Thus, the experimental observation can be said to be general. The change of self-absorption, which is one of the most important effects of the axial injection of argon, will be dealt with in detail in subsequent papers.

To sum up, it can be stated that, with regard to the elimination of self-absorption, the decrease of the line width and the increase of the line intensities, the axial injection of argon (case B) is the most advantageous of all of other methods examined. The increased line intensity in case B and C can be ascribed

to the presence of the argon (Figure 2), while the different self-absorption behaviours in case B and C (Figure 1), and the different line width observed in cases B and C (Figure 2) can be attributed to the different manners of argon injection. Since in axial injection the argon is passed into the electrode space through a hole in the upper electrode, the effect of the injection itself must first be discussed.

Our earlier observations [28—32] revealed that the argon axially injected into the analytical light source favourably effects the process by which the material evaporates from the surface of the disc, is deposited on the upper electrode, and re-evaporates into the electrode space. It was assumed that a gas flow of given kinetic energy promotes a more uniform distribution of the line intensities in the analytical light source. In the following we wish to prove that this effect does exist, and can be unambiguously attributed to the flow-kinetics.

In the solution experiments with organic solvents, the rate of rotation of the disc was 6 r. p. m. From a practical point of view, the gases used were passed into the electrode space under a constant pressure difference, the relevant volumetric rates being given in Table II.

Table II

Volumetric rates relating to the differential pressure of the flow meter

Differential pressure, ΔP torr	Volumetric rate, dm³/min		
	Air	Nitrogen	Argon
50	—	—	1.4
100	3.5	3.7	2.8
150	—	—	4.2

The spectral photos were prepared by projecting the 2 mm electrode gap into the slit of spectrograph in layers with a 0.4 mm high diaphragm. Figure 3 shows the axial intensity distribution of the Mg II 277.9 nm line along the electrode gap. The model solution was magnesium(II) chloride in water. The characteristics of the discharge circuit were:

$$C = 3.0 \text{ nF}; \; L = 1.5 \text{ mH}.$$

It can be clearly seen in Figure 3 that with increase of the volumetric gas rate, the distribution of the line intensity becomes more uniform in such a way that the intensity measured in the layer in front of the disc gradually approaches the greater intensity measured in the layer below the counter-electrode. It follows from this that, with the increase of the volumetric gas rate, the intensity integrated over the whole electrode gap tends to a limiting

value. It is characteristic that the curves intersect at a certain layer, where a change in intensity cannot be observed.

Figure 4 shows the distributions of the intensities of the Pd I 324.2 nm (4.64 eV) and Cr I 302.1 nm (5.13 eV) lines, and the distribution of the ratios

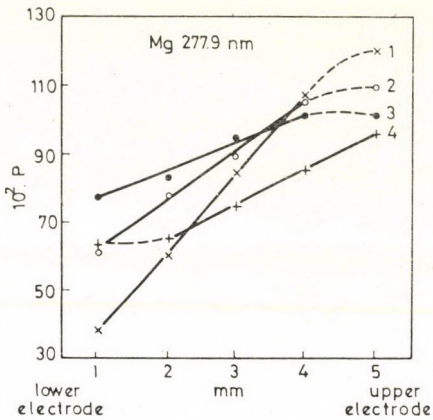


Fig. 3. Axial distribution of the intensity of the Mg II 277.9 nm line along the electrode gap with different volumetric rates: 1. 0.5 dm³/min argon; 2. 2.5 dm³/min argon; 3. 5.0 dm³/min argon; 4. 2.5 dm³/min air

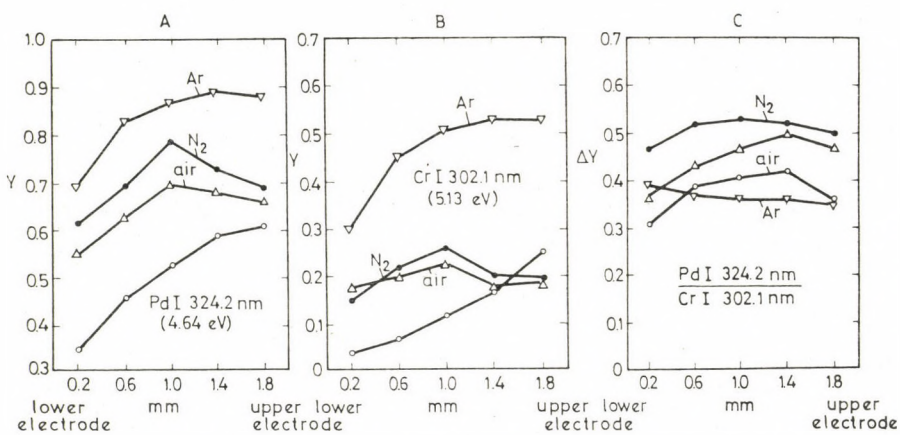


Fig. 4. Axial distribution of the intensities of the Pd I 324.2 line (A) and the Cr I 302.1 nm line (B), and of the intensity ratios of the two lines (C) along the electrode gap

of the intensities of the two lines along the electrode gap. Air, nitrogen and argon were injected into the analytical light source under a differential pressure of 100 torr, through the hole in the upper electrode. The basis of comparison is the curve obtained in air under stationary conditions (drawn in Figure 4 with a thicker line).

The most significant conclusion from Figure 4 is that, in this case also, the gases injected cause a considerable change in the intensity and intensity ratio distributions. It follows from the tendencies of the curves that the intensity of the lines is the greatest at the centre of the spark plasma as a result of the kinetic effect on the axial injection of nitrogen and air, while a strong decrease of the line intensities can be observed in front of the upper electrode. At the same time, only the decrease of the slope of the curve is characteristic for argon. The extent of the decrease can be unequivocally correlated with the kinetic energy of the flow. The kinetic energy of the gases injected with the given volumetric rate exhibits the sequence:

$$\text{nitrogen } (65 \cdot 10^{-5}\ \text{N}) > \text{air } (62 \cdot 10^{-5}\ \text{N}) > \text{argon } (47 \cdot 10^{-5}\ \text{N}).$$

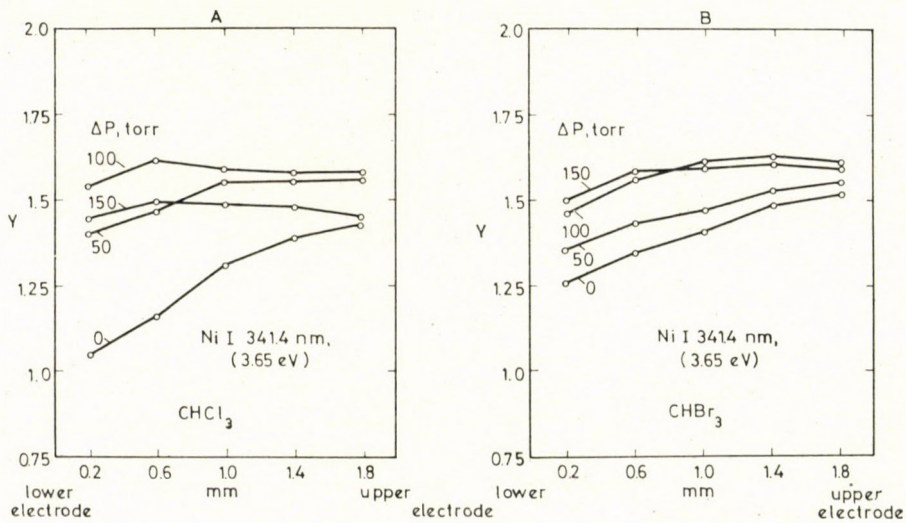


Fig. 5. The effect of axial argon injection on the axial intensity distribution of the Ni I 341.4 nm line, using chloroform (A) and bromoform (B) as solvents

Figure 4, however, draws attention to the fact that, as regards the kinetic effect, the various types of lines (atomic and ionic) of given metals, and the lines of different metals, behave in different ways.

The kinetic effect of the flow can be proved by increasing the kinetic energy of a given gas by changing the volumetric rate, or by varying the density of the vapour in the electrode space at a given kinetic energy by changing the solvent used. For example Figure 5 shows the effect of argon injected with different volumetric flow rates on the axial intensity distribution of the Ni I 341.4 nm (3.56 eV) line when chloroform (A) and bromoform (B) solutions are fed into the spark gap.

It can be observed with both solvents that the axial inhomogeneity of the line intensities decreases progressively with the increase of the kinetic energy. However, the flow rate, where this happens, is a function of the solvent. Although the distribution of the line intensities is somewhat more uniform when bromoform is used (the decrease in front of the upper electrode occurs here only with a volumetric rate >4.0 dm^3/min). This can presumably

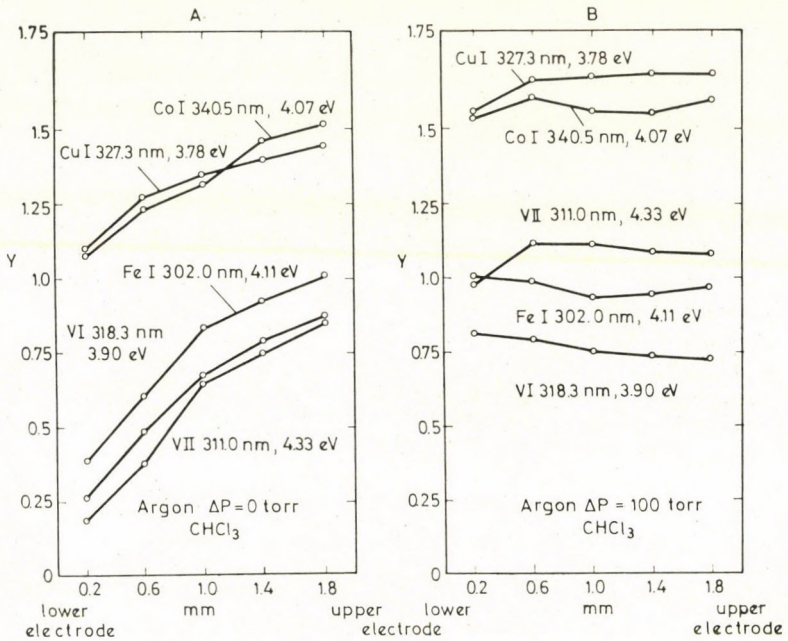


Fig. 6. Axial distribution of the line intensities along the electrode gap in stationary air atmosphere (A), and with axial injection of argon (B)

be attributed to the higher density of the vapour space formed by bromoform. When chloroform is used, on the other hand, the maximum intensity value lies in the range of 2.5—4.0 dm^3/min. This experimental observation also confirms the influence of the higher density of the bromoform vapour.

Naturally, the kinetic effect is not restricted to a single line or metal. Figure 6 shows the intensity distribution of the lines of some arbitrarily selected metals, in a stationary air atmosphere (A) and with axially injected argon gas (B). The solution was prepared in this case with chloroform.

With no further explanation, it can be seen that, as a result of the argon injection, there is a decrease in the inhomogeneity of the line intensity in the various layers. The extent of the decrease is obviously not independent of the nature of the line, but it is a common feature that the line intensities are balanced around the values measured in layer 5 (in front of the upper electrode).

In our experience, the observed phenomenon is independent of the nature of the solvent.

The kinetic effect can be proved very clearly by varying the density of the vapour space, not by changing the solvent, but increasing the concentration of the solute (a heavy hydrocarbon). In the experiments *n*-triacontane ($C_{30}H_{62}$) was used as model compound. Figure 7 shows the intensity distribu-

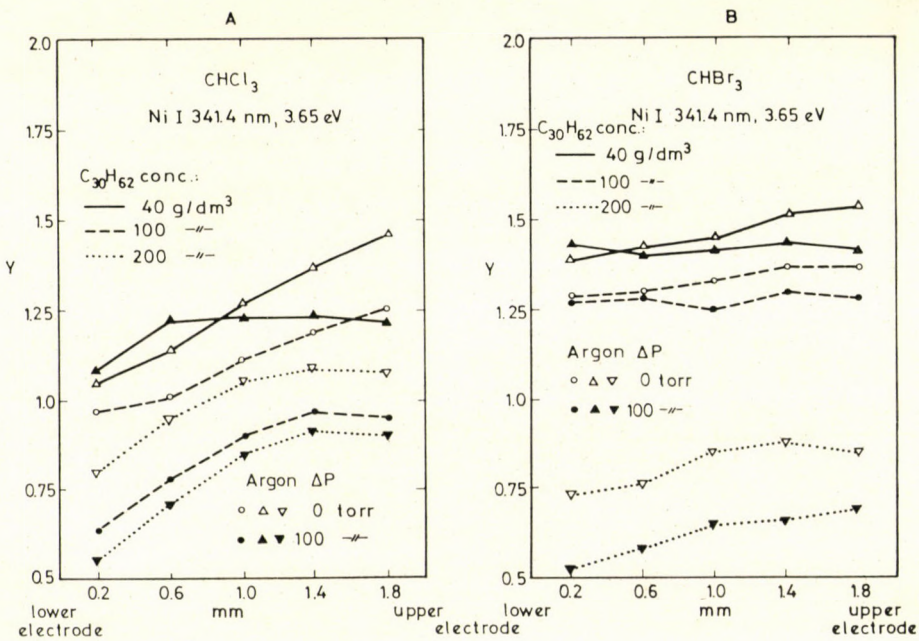


Fig. 7. Axial distribution of the intensity of the Ni I 341.4 nm line along the electrode gap in stationary air and in an open argon atmosphere, using chloroform (A) and bromoform (B) solutions with various concentrations of *n*-triacontane

tion of the Ni I 341.4 nm line in stationary air atmosphere and open argon atmosphere with the feed-in of chloroform (A) and bromoform (B) solutions containing different concentrations of *n*-triacontane.

It can be seen in Figure 7 that, when the *n*-triacontane concentration of the solution is increased, the line intensities decrease. This is presumably caused by the presence of the heavy hydrocarbons (matrix effect [36]). Independently of this, however, it can also be seen that the axial distributions of the line intensities are more uniform when the flow rate of the argon is greater. This effect appears to be independent of the nature of the solvent.

Figures 4—7 indicate that it is practical to break down the flow-kinetic effect into two parts: the axial gas injection promotes a more uniform distribution of the material re-evaporating from the upper electrode along the elec-

trode space, and it exerts a concentrating effect on the vapour in the electrode gap evaporating from the surface of the disc. As a result of these two effects, the differences between the intensities measured in the front of the electrodes decrease, and under given conditions may even balance out. The tendency of the balancing out is such that it results in a higher emission integrated over the whole electrode gap.

Conclusions

On the basis of the experimental data reported above, it can be said that the flow-kinetic effect of the axial gas injection is manifested in:

a) the changes of the self-absorption and the line profile, and

b) greater uniformity of the distribution of the line intensities along the electrode gap.

The cause of this phenomenon is thought that the axially flowing gas

a) decreases the thickness of the absorbing cold plasma layer,

b) carries away the material re-evaporating from the counter-electrode, and

c) concentrates the vapour evaporating from the surface of the lower electrode (disc).

The flow-kinetic effect depends on the kinetic energy of the axially flowing gas, and the density of the vapour in the electrode gap.

REFERENCES

[1] Vallee, B. I., Reimer, C. B., Loofbourow, J. R.: J. Opt. Soc. Am., **40,** 761 (1950)
[2] Török, T., Szikora, G.: Acta Techn. Hung., **13,** 165 (1955)
[3] Schöntag, A.: Spectr. Acta, **11,** 243 (1957)
[4] Shaw, D. M., Wickermasinghe, O. Yip, C.: Spectr. Acta, **17,** 197 (1958)
[5] Zimmer, K., Török, T.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **12,** 416 (1959)
[6] Volkova, V. K.: Izvest. Akad. Nauk. Ser. Fiz., **23,** 1017 (1960)
[7] Mazurova, V. K.: Vestnyik Akad. Nauk. Kazakh., **16,** 85 (1960)
[8] Kalinin, S. K., Fajn, E. E.: Izv. Akad. Nauk Kazakh., Alma-Ata (1962)
[9] Raymond, J., McGowan, H.: Appl. Spectr., **16,** 168 (1962)
[10] Wang, M. S., Cave, W. T.: Appl. Spectr., **18,** 189 (1964)
[11] Szabó, Z. L., Szakács, O.: Acta Chim. (Budapest), **73,** 143 (1972)
[12] Thiers, R. A.: Appl. Spectr., **7,** 157 (1953)
[13] Stallwood, B. J.: J. Opt. Soc. Am., **44,** 171 (1953)
[14] Kántor, T.: MTA KFKI Közleményei, **6,** 1 (1958)
[15] O'Conell, R. F., Mitteldorf, A. J.: Spex Speaker, **5,** 164 (1960)
[16] Kántor, T.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **15,** 123 (1961)
[17] Margoshes, M., Scribner, B. F.: Appl. Spectr., **18,** 154 (1964)
[18] Boettner, E. A., Grunder, F. I.: Appl. Spectr., **20,** 164 (1966)
[19] Benkő, I.: Lecture to the Spectral Analysis Committee, MTESZ GTE, Budapest 1967
[20] Ujhidy, A.: Lecture at the XIIth Hungarian Emission Spectral Analysis Congress, Aggtelek, 150, 1969
[21] Benkő, I., Tóth, J.: Lecture at the XIIth Hungarian Emission Spectral Analysis Congress, Aggtelek, 211, 1969
[22] Szabó, Z. L., Tóth, I.: Acta Chim. (Budapest) **73,** 275 (1972)
[23] Andermann, G., Kemp, J. W.: ASTM Publ., 259 (1959)

[24] BOYD, B. R., GOLDBLATT, A.: Appl. Spectr., **19,** 22 (1965)
[25] ADELSTEIN, S. J., VALLEE, B. L.: Spectr. Acta, **31,** 131 (1954)
[26] TURKAN, B.: Z. Anal. Chem., **207,** 328 (1965)
[27] GEGUS, E., PAKSY, L.: Kohászati Lapok, **100,** 511 (1967)
[28] PAKSY, L., LAKATOS, I., SÖLLEI, P.: Lecture to the Spectral Analysis Committee, MTESZ GTE, Budapest 1965
[29] PAKSY, L.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **27,** 23 (1967)
[30] SÖLLEI, P.: Doctoral thesis, Veszprém (1969)
[31] LAKATOS, I.: Doctoral thesis, Veszprém (1970)
[32] LAKATOS, I., SZABÓ-LAKATOS, J., TÓTH-MILLEY, J., WAGNER, O.: V. Kong. Materialprüfung, Budapest, III, 89 (1970)
[33] ZIMMER, K., TÓTH, B., PAKSY, L., GEGUS, E.: Magy. Kém. Foly. **77,** 200 (1971)
[34] FERNELIUS, W. C., BRYANT, B. E.: Inorganic Syntheses, Ed. Moeller T., McGraw-Hill, New York, 1957
[35] CHALMERS, R. A., UMAR, M.: Anal. Chim. Acta, **42,** 357 (1968)
[36] LAKATOS, I.: Magy. Kém. Foly. **78,** 624 (1972)

István LAKATOS; 3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2, Hungary
László PAKSY; 3540 Miskolc, Lenin Kohászati Művek, Vegyészeti Osztály, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 43–60 (1974)

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF THE PYROLYSIS OF METHYLENE BROMIDE ON A TUNGSTEN FILAMENT

O. KAPOSI*, M. RIEDEL* and T. DEUTSCH**

*(*Department of Physical Chemistry and Radiology, Eötvös Loránd University, **Chinoin Pharmaceutical Works, Budapest)*

Received June 6, 1973

The pyrolysis of methylene bromide on a tungsten spiral has been studied. The spherical reactor holding the spiral was mounted into the ion source of a MI-1311 type mass spectrometer in such a way that the capillary end of the reactor reached down directly to the bottom of the ionization chamber. It has been found that at molecular flow conditions the decomposition of methylene bromide through impacts on the tungsten begins at 900 °K and becomes practically complete at 1800 °K. With the appearance potentials of the fragments and the ionization potentials of the several radicals formed in pyrolysis determined, the most probable decomposition pathways are pointed out, and the dissociation energies for some bonds are given.

Introduction

Recent developments in the utilization of tungsten in light-source technologies are founded on the discovery that admixture of minute amounts of a halogen vapour [1] to the rare gas filling of incandescent lamps significantly improves their useful properties (lumen to watt ratio, term of life, etc.). This discovery gave new impetus to the already quite extended domain of tungsten research. Accordingly, research concerning halogen lamps was intensified during the last decades. The results assured important progress towards the elucidation of a number of questions, *viz.* tungsten cycle, direction of transport processes, conduction and convection within the gas space, approaches to the equilibria of chemical reactions, etc. [2, 3, 4, 5]. Nevertheless, problems still awaiting solution are many; this suggested that we continue our former research in tungsten chemistry [6, 7] in the direction towards further knowledge concerning tungsten–halogen systems.

A comfortable and usual way how to introduce halogen into the lamp is to add a small amount of a halogenated hydrocarbon to the filling gas. At the working temperature of the lamp this hydrocarbon is decomposed, thereby the quantity of halogen gas needed for the required effect is assured and also the hydrogen buffer needed for the protection against the corrosion of the colder parts of the spiral is provided for [8, 9]. The aim of this study is the elucidation of the decomposition mechanism of methylene bromide on tungsten spirals at various temperatures, since methylene bromide [10] is extensively used for the purpose previously mentioned. Though the experimen-

tal conditions in our study differ from conditions obtaining in halogen lamps (there also an inert gas filling at high pressure is present, the tungsten spirals are not pre-treated, etc.) our experiments are likely to produce useful information concerning temperature dependence of the pyrolysis of methylene bromide, nature of the pyrolysis products, the energy required for the disruption of bonds, etc. Exemplified by research in the kinetics of heterogeneous reactions at relatively high temperatures [11], and by research treating equilibria of similar systems [12], we decided to resort to mass spectrometry in order to achieve dynamic measurements. HIPPLE and STEVENSON were the first to introduce [13] this method, in 1943. These authors detected the free radicals that were the decomposition products of heterogeneous reactions by mass spectrometry. Then, like in our study, in those of ROBERTSON [14], LEGOFF [15], and WALDRON [16], concerning the heterogeneous pyrolysis of organic molecules in a reactor that held an incandescent metal filament, for the analysis of the decomposition products mass spectrometry was employed.

Experimental

A MI-1311 type mass spectrometer, made in the U. S. S. R., was used. This instrument has a magnetic sector analyser, direct focusing, 90° deflection, radius of 30 cm. Its resolving power is 600 (according to a 10 per cent valley-definition). The analyser and the Nier-type ion source are severally evacuated by mercury diffusion pumps of 50 litre per sec capacity each. At the end of a several hours' baking period the final vacuum is $5 \cdot 10^{-8}$ torr. To this mass spectrometer belongs an ion current amplifier type SI-03, this contains an electron multiplier constructed with dinodes of beryllium bronze. There are three ion current metering systems in the instrument: impulse amplifying system and counter tracking impulses of medium velocities, integral counter, and the D. C. amplifier channel. The lower threshold of ion current recording is $2 \cdot 10^{-18}$ A, thus the plotting of ionization efficiency curves relevant to fragments at very low intensities was feasible.

Forced to it by the highly corrosive action of the bromine generated from the methylene bromide, instead of the original gas-inlet system of the instrument we had to construct a sample-inlet system made of glass. After freezing-out and evacuation, methylene bromide was allowed to attain ambient temperature (with its vapour tension at about 40 torr), then several times expanded and adjusted to 0.1 torr pressure in a glass buffer vessel of 2 litres. Through a glass-to-metal soldering this buffer vessel was provided with a needle valve (Part 13 in Fig. 1), this allowed the required methylene bromide pressure within the reactor to be adjusted. In this way in the ion source as well as in the reactor (Part 9 in Fig. 1) a constant pressure could be maintained for hours without the need of further regulation. During measurements a pressure of $5 \cdot 10^{-7}$ torr was kept in the ion source and a pressure of 10^{-2} torr in the reactor. The latter was determined by finding that pressure, at open valve position, in the buffer vessel at which the pressure in the ion source becomes $5 \cdot 10^{-7}$ torr. To achieve this, 10^{-2} torr pressure was needed in the buffer vessel, and since the needle valve was fully open, the same was the pressure of the methylene bromide also in the reactor. The mean free path length of the molecules in the reactor system at 10^{-2} torr was about 5 cm, that is significantly greater than the diameter of the reactor (1.5 cm). Thus there is molecular flow in the reactor, intermolecular collisions can be left out of consideration; interaction between reagent molecules and reaction products occur only at the tungsten spiral or on the reactor walls.

The glass decomposing reactor holding the incandescent tungsten spiral was built into the ion source. A schematic presentation of the system is to be seen in Figure 1.

Through needle valve 13 the gas to be studied passes into the stainless steel tube 12 (5 mm diam.) and hence into reactor 9. At 11, through a Teflon gasket, and at 10 through a ground-glass joint (4 mm diam.) reactor 9 is attached. Though without lubrication this ground-glass joint is not completely leak-proof, only a very small part of the methylene bromide here

escaping arrives into the ionization chamber 4, and an exchange, incidentally needed, of the reactor is feasible without a complete dismantling of the ion source. A tungsten spiral, W, as used in 12 V halogen lamps, is fixed in the reactor. The heating current *vs.* temperature calibration of the already re-crystallized spiral was carried out with the help of a Schmidt-Haensch type micro-pyrometer; thus the temperature of the spiral could be measured to an accuracy of ± 25 °C.

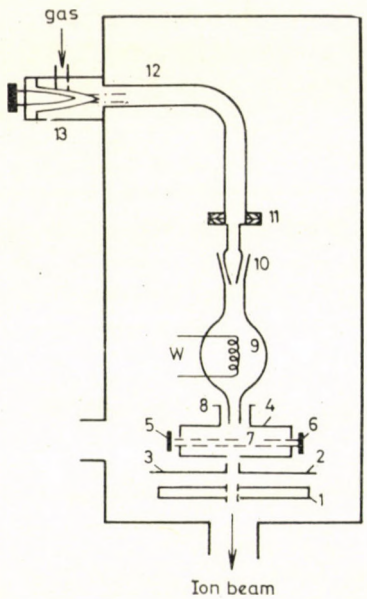


Fig. 1. Schematic diagram of the pyrolysis cell, and the ion source: 1. Accelerator electrode 2. Extractor electrode. 3. Focusing electrode. 4. Ionization chamber. 5. Cathode. 6. Electron collector. 7. Electron beam. 8. Capillary of the reactor. 9. Spherical reactor. 10. Ground glass joint. 11. Teflon gasket. 12. Stainless steel gas inlet tube. 13. Needle valve

The spherical glass reactor ends in a capillary 8 mm long and of 0.3 mm diam. (8), this reaches the bottom of the ionization chamber. This capillary assures, on the one hand, a well defined and optimum pressure difference between reactor space and ion source, and, on the other hand, the collimation of the gas to be studied, into the ionization chamber. The flow of the gas to be studied is perpendicular to the electron beam 7. Electrons are emitted from the hot tungsten cathode 5 and are neutralized on the collector 6. The extraction, focusing and acceleration of the ion beam is accomplished with the help of electrodes 2, 3 and 1.

In some cases (for determining the ionization potential of radicals) an other type of reactor was used at which the heated spiral was placed in front of the capillary, out of the glass to diminish the recombination of radicals on the walls of the reactor.

Ethylene bromide used was manufactured by FLUKA and purified here by distillation under reduced pressure.

Before starting the experiments, both the tungsten cathode and the tungsten spiral must be subjected to a pre-treatment. Hydrocarbons are decomposed on the incandescent tungsten and the carbon thus produced forms tungsten carbide there. This alteration of the tungsten surface not only affects electron emission, but the process carbonization–decarbonization (this is due to the diffusion of the carbon, or to chemical reactions, *e.g.* CO is formed with the oxygen of the residual gas) will affect the mass spectrum itself [14, 17, 18]. The treatment of the tungsten surface was carried out by heating the cathode and the spiral to the working temperature of the cathode (about 2200 °K) and introducing methylene bromide into the reactor for two to three hours while this temperature was maintained. Thereby a constant coverage by carbon could be achieved and the fluctuation of peak heights could be greatly reduced.

Results

1. *Low resolution mass spectrum of methylene bromide*

First of all we recorded the mass spectrum of methylene bromide at room temperature and at 70 eV. The low resolution spectra are shown in Table I. Relative intensities are referred to the $CH_2{}^{79}Br^+$, $C^{81}Br^+$ basis-peak of the species with mass number 93, also noted as per cents of the total ion current.

A comparison with similar spectra recorded by H. GUTBIER [19] showed that in ours the relative intensity of the fragment ions is somewhat higher, that of the CH_2Br^+ ion somewhat lower; this prompts the conclusion that greater fragmentation took place in our apparatus.

Table I

Relative intensities of the peaks in the mass spectra of CH_2Br_2 at an electron energy of 70 eV

Mass number	Ion	Per cent of total ion current	Per cents referred to $C^{81}Br^+$, $CH_2{}^{79}Br^+$
12	C^+	0.3	1.5
13	CH^+	0.6	3.0
14	CH_2	1.2	5.9
79	$^{79}Br^+$	7.9	39.0
80	$H^{79}Br^+$	1.3	6.6
81	$^{81}Br^+$	7.9	39.0
82	$H^{81}Br^+$	1.3	6.6
91	$C^{79}Br^+$	3.1	15.1
92	$CH^{79}Br^+$	1.2	6.0
93	$C^{81}Br^+$, $CH_2{}^{79}Br^+$	20.3	100.0
94	$CH^{81}Br^+$	1.5	7.6
95	$CH_2{}^{81}Br^+$	17.1	84.3
158	$^{79}Br_2^+$	0.5	2.6
160	$^{79,\ 81}Br_2$	1.0	5.1
162	$^{81}Br_2^+$	0.5	2.6
170	$C^{79}Br_2^+$	0.05	0.3
171	$CH^{79}Br_2^+$	0.1	0.6
172	$C^{79,\ 81}Br_2$, $CH_2{}^{79}Br_2^+$	8.7	43.0
173	$CH^{79,\ 81}Br_2$	0.2	1.1
174	$C^{81}Br_2^+$, $CH_2{}^{79,\ 81}Br_2$	17.0	84.0
175	$CH^{81}Br_2^+$	0.2	1.1
176	$CH_2{}^{81}Br_2^+$	8.2	40.5

2. *Effect of the temperature of the tungsten filament in the reactor upon the spectrum of methylene bromide*

Besides the chemical interaction (carbide formation) already mentioned, physical interactions [20] tend to affect the intensity of the molecular flow and, through this, the heights of spectrum peaks. This interaction consists in the diffuse evaporation affected by temperature, and/or the mirror reflection [21, 22] of the gas from the incandescent surface, the internal energy of the gas will change, etc. To these effects is added the increase of the number

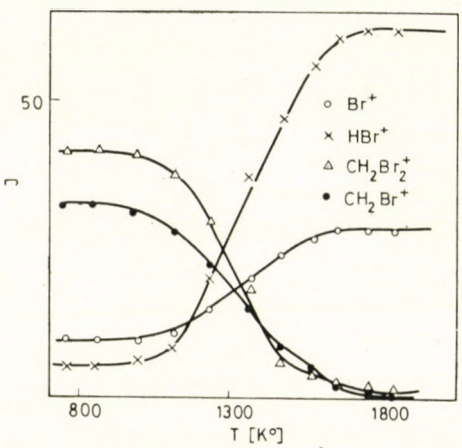


Fig. 2. Relative intensities (I) of $CH_2Br_2^+$, CH_2Br^+, HBr and Br^+, generated by the pyrolysis of methylene bromide, as functions of temperature (T, °K). Electron energy 70 eV

of moles due to pyrolysis, this, in turn, increases the pressure in the reactor. Further, at higher temperatures of the spiral, molecules pass more rapidly through the ionization chamber, thus the probability of ionization decreases. With a constant flux of molecules peak height is proportional to $\sqrt{T}$, T being the heat of translation of the molecules [23]. But by these phenomena all the peaks in the spectra are affected in the same way and to the same degree [20], thus, if relative intensities are expressed as percents of total ion current measured at the several temperatures, also without account being taken of the physical interactions mentioned, real insight will be gained about the temperature dependence of the mass spectrum, *i.e.* of pyrolysis.

Figures 2 and 3 show methylene bromide spectra in function of the temperature of the tungsten spiral, at 70 eV electron energy. For a better survey, the peaks of high relative intensities, respectively those strongly subject to changes with temperature, are shown separately (Fig. 2, $CH_2Br_2^+$, CH_2Br^+, HBr^+, Br^+) as are also those peaks the relative intensities of which were lower

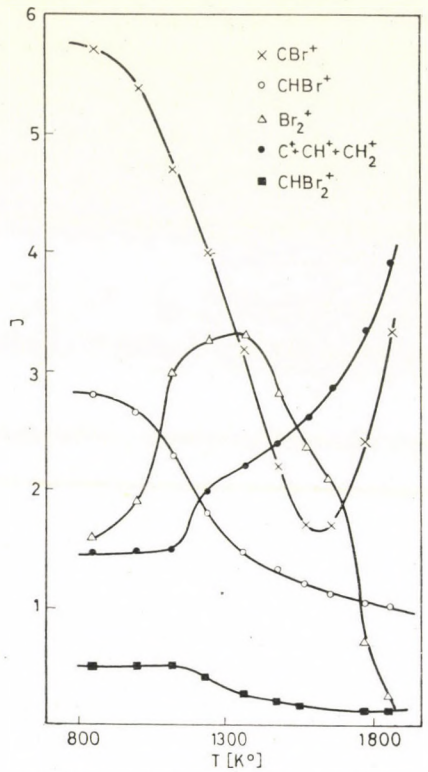


Fig. 3. Relative intensities of CBr^+, $CHBr^+$, $CHBr^+$ and Br_2^+, and the common peak of $C^+ + CH^+ + CH_2^+$, generated by the pyrolysis of methylene bromide, as functions of temperature. Electron energy 70 eV

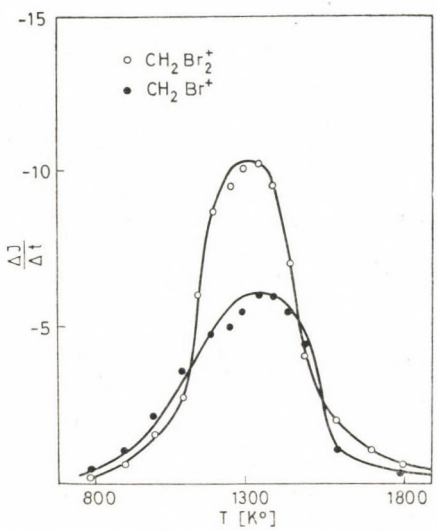


Fig. 4. $\frac{\Delta I}{\Delta T}$ of the relative ion currents of $CH_2Br_2^+$ and CH_2Br^+ as a function of temperature

by an order of magnitude in the range of temperature studied. Ion currents in the Figures are noted in arbitrary, but always the same, units (I).

The change of peak heights with temperature is brought out still better if the derivates of the relative ion currents according to temperature are plotted against temperatures (*cf.* Figs 4 and 5).

Spectra recorded at constant electron energy (Figs 2, 4 and 5) reveal that the relative intensity of $CH_2Br_2^+$ and of CH_2Br^+ begins to decrease around 900 °K, at the same time the intensity of Br^+ and HBr^+ due to the decompo-

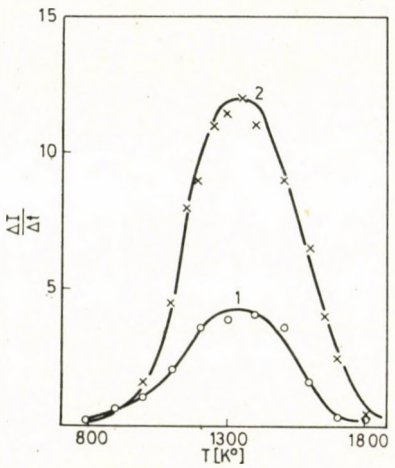


Fig. 5. $\frac{\Delta I}{\Delta T}$ of the relative ion currents of HBr^+ and Br^+, as a function of temperature

sition of methylene bromide, increases. Changes are greatest between 1300 and 1400 °K; from then onward decomposition is less affected by temperature. Around 1800 °K, in the given spatial geometry and flow dynamics, the relative intensity of the $CH_2Br_2^+$ ion is 1/40 of its original intensity, and, like the relative intensities of the ion fragments, nearly constant.

Figure 3 shows that the ions there noted (CBr^+, $CHBr^+$, $CHBr_2^+$, Br_2^+ and $C^+ + CH^+ + CH_2^+$) appear at an intensity smaller by one order of magnitude than ions in Figure 2.

Founded upon the effect of temperature upon relevant mass spectra, the following statements might be made concerning the pyrolytic decomposition of methylene bromide on a tungsten spiral. Pyrolytic decomposition starts at about 900 °K; the quantitative ratio of decomposed to non-decomposed methylene bromide increases with temperature; at around 1800 °K and under the conditions obtaining, and with the bulk of the methylene bromide decomposed, this ratio becomes constant. Therefrom that at constant electron

energy the relative intensities of nearly all the ions change with temperature, further, from the fact that no novel ionic species appears in the spectrum, we may infer that in the course of pyrolytic decomposition methylene bromide is fragmented as it would be when exposed to electrons of high energy.

The intensity of the $CH_2Br_2^+$ ion substantially diminishes in the interval between 1100 and 1500 °K, and within the same interval the

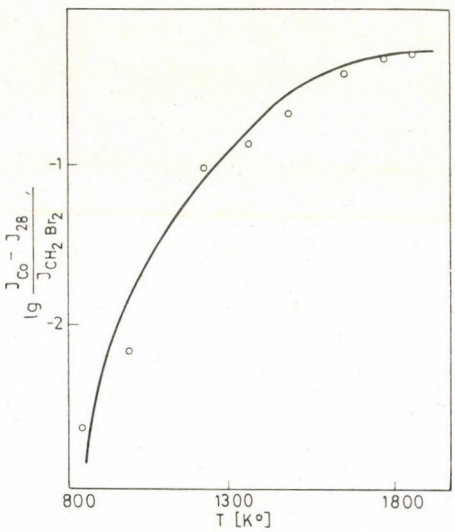


Fig. 6. $\lg \frac{I_{CO} - I_{28}}{I_{CH_2Br_2}}$ as a function of temperature. Electron energy 70 eV

intensity of CH_2Br^+ formed through loss of a bromine atom changes in the same sense. At the same time the intensities of the species Br^+, and still more of HBr^+, strongly increase. Also the relative intensities of $CHBr_2^+$ and of $CHBr^+$ ions decrease, this suggests that during pyrolysis not only the C–Br bond, but also some C–H bonding is partially disrupted. One part of the bromine is removed as Br_2 but around 1300 °K the dissociation of Br_2 into its atoms begins, this is shown by the maximum curve of Br_2^+ in Figure 3. This figure shows also that the relative intensity of CBr^+ decreases up to about 1600 °K, then, due to ionization of the CBr radical formed through the reaction of bromine with the decomposition product carbon, begins to increase again. Figure 3 further reveals that the relative intensity of ions that contain carbon and hydrogen increases as pyrolysis progresses, but the total relative intensity of the ions with carbon is lower by an order of magnitude than the corresponding total for Br^+ and HBr^+ ions. This can in no way be explained by a difference in the probabilities of ionizations. Obvious is the supposition

that the carbon produced in pyrolysis reacts with tungsten to give the corresponding carbide. One part of the carbon penetrates by diffusion into the tungsten, a greater part forms carbon monoxide with the oxygen present as a background gas. Generation of carbon monoxide removes the carbon deposited on the tungsten surface, thus in spite of pre-treatments, the possibility of renewed, and constant, deposition of carbon remains: thus carbonization-decarbonization is a permanent process during pyrolysis. Carbon monoxide formed through chemical decarbonization is detected in the mass spectrum: in Figure 6 the relative ion current of carbon monoxide is shown as a function of temperature. For a more easy presentation and in order to facilitate comparison, we subtracted the background peak height for mass number 28 recorded at room temperature (I_{28}) from the carbon monoxide peak heights recorded at the several temperatures, and referring the differences to the peak height for methylene bromide at room temperature, plotted the logarithms of these quotients (Figure 6). This figure suggests that the amount of CO due to decarbonization increases with increasing temperature, and that around 1800 °K the CO^+ ion current noted is commensurable to $CH_2Br_2^+$ ion current noted at room temperature.

3. *Detection of free radicals generated in pyrolysis*

The fact that the great increase of the relative Br^+ and HBr^+ ion current at an increase of temperature (Fig. 2) is the consequence of the formation of free radicals during pyrolysis, could be supported by direct experimental evidence. For this purpose the changes of Br^+ and HBr^+ peak heights with temperature were recorded, at the 10^{-2} torr CH_2Br_2-gas pressures mentioned earlier, in such a way that the electron accelerator voltage was kept below the appearance potential in both cases. Owing to the low level of the electron energy, the absolute magnitude of ion current was very small indeed, yet sufficient to be adequately recorded with the help of the SI-03 ion current amplifier. Results thus obtained are shown in Figure 7.

Figure 7 reveals that the intensity of Br^+ and HBr^+ ions change in a manner exactly similar to findings of relative intensity spectra (Fig. 2) recorded at 70 eV, and obtained by the decomposition of methylene bromide. Electron energies at the recording of these spectra being below appearance potentials, this proves that fragments are generated only through fission induced by heat. On these grounds deductions concerning the mechanism of pyrolysis can be justifiably drawn from mass spectrum changes with temperature. Further support for this is forthcoming from the determination of the ionization potential of some fragments, through the plotting of ionization efficiency curves for radicals generated during pyrolysis.

4. *Theoretical fundaments for an interpretation of the decomposition mechanism of methylene bromide*

The fragment ions formed in the decomposition of methylene bromide (*cf.* Table I) may be due to a rather high number of fragmentation processes. Among these many may proceed in parallel and also some rearrangement

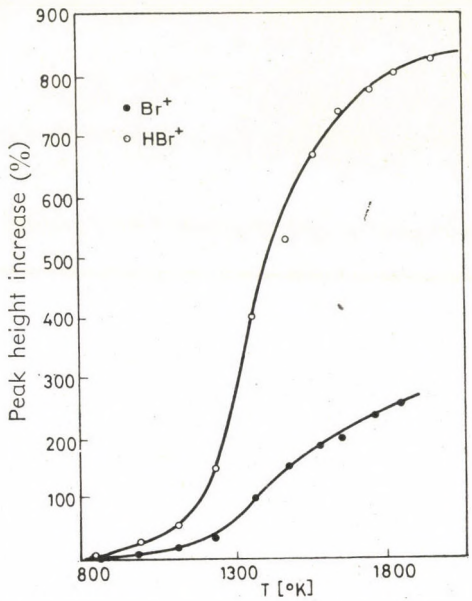


Fig. 7. Percentual peak height increase with temperature, for HBr^+ and Br^+. At the recording of HBr^+ ion current electron energy was 15.0 eV, at the recording of Br^+ ion current it was 14.0 eV

processes may occur, etc. Through the determination of appearance potentials (AP) and ionization potentials (IP) the most likely pathways of decomposition may be selected. The theoretical basis of the method consists in what follows.

The appearance potential of an ion is proportional to the heat of reaction ($\Delta H°$) of that reaction which produces that particular ion. Thus for a general reaction it can be stated that

$$R_1R_2 + e \rightarrow R_1^+ + R_2 + 2e \tag{1}$$

$$AP(R_1^+) = \Delta H°_{reaction} = \Delta H°(R_1^+) + \Delta H°(R_2) - \Delta H°(R_1R_2) \tag{2}$$

if we leave it out of account that products with excess energy are formed. This is permissible when $IP(R_1) < IP(R_2)$, STEVENSON's rule [24], when products at the lowest state of energy are formed in process (1). The knowledge of AP and IP allows the calculation of the bond dissociation energy D

$$AP(R_1^+) = IP(R_1) + D(R_1 - R_2) \tag{3}$$

Based upon this, from the relevant heats of formation the magnitude of IP(R) and of D can be calculated

$$IP(R) = \Delta H^\circ(R^+) - \Delta H^\circ(R) \tag{4}$$

respectively

$$D = \Delta H^\circ(R_1) + \Delta H^\circ(R_2) - \Delta H^\circ(R_1R_2) \tag{5}$$

provided that the reaction proceeds without activation energy. Consequently, if $D(R_1 - R_2)$, $\Delta H^\circ(R_1)$ and $\Delta H^\circ(R_1R_2)$ are known, $\Delta H^\circ(R_2)$ can be calculated. Further, if $\Delta H^\circ(R_2)$ has become known, the magnitude $D(R_2 - R_n)$ can be calculated for all the molecules for which $\Delta H^\circ(R_n)$ and $\Delta H^\circ(R_2R_n)$ are already known.

By an appropriate choice of these thermochemical equations the possibility is given to select the most probable one among the possible decomposition processes. In our case we took from the literature the heats of formation for the relevant ions or radicals and the ionization potentials. We measured the appearance potentials of all the fragments and those ionization potentials which could not be found in the literature. From standard heat of formation data in the literature we calculated every one of the relevant appearance potentials and among the possible mechanisms we selected that one as the most probable for which the calculated appearance potential was next to the magnitude found by experiment.

5. *Recording of the ionization efficiency curves*

In order to enhance the accuracy of the readings, for the plotting of the ionization efficiency curves the original potentiometer which regulates electron energy was replaced for a helipot in the instrument. We proceeded in the known manner [25] and took care of precise focusing, purity of the ion source, high vacuum, constant flow of sample, etc. From the efficiency curves values for IP and for AP were determined by the method of linear extrapolation [25]. For the purpose of a checking of the ion source, and for that of calibration, we determined the first ionization potentials of Ne, Ar, Kr and Xe (results are in Table II, compared to mass spectrometric data (Lit. MS) arrived at by a similar method and communicated in the literature [25], also with data from spectroscopic measurements (Lit. Spectr.) that furnished the most accurate results).

Table II shows that our records contain data that agree within 0.1 eV with the spectroscopic data. The IP for $CH_2Br_2^+$ could be determined with a similar accuracy, while the AP of fragments generated in lesser amounts were determined with the lower accuracy (± 0.5 eV). The internal-standard method was used with Ar in these experiments.

The IP of radicals generated during pyrolysis was determined at 1800 °K spiral, temperature in such a way that when the ionization-efficiency curve was recorded the maximum electron energy applied was kept by 0.5 to 1.0 eV

Table II

Ionization potentials: experimental, and taken from the literature [25], of Ne, Ar, Kr, and Xe

Substance	Experimental IP (eV)	Lit. MS. IP (eV)	Lit. Spectr. IP (eV)
Ne^+	21.66±0.1	21.57±0.13	21.58±0.02
Ar^+	15.72±0.1	15.76±0.1	15.76±0.02
Kr^+	13.96±0.1	14.20±0.1	14.01±0.02
Xe^+	12.18±0.1	12.10±0.08	12.13±0.02

lower than the AP of the relevant fragment. Figures 8 and 9 show the ionization-efficiency curves of some ions.

AP and IP values obtained from ionization-efficiency curves and the corresponding AP and IP values found in the literature, together with heats of formation for ions and radicals, are collected in Table III.

According to the data in Table III, the ΔH° values for all the radicals and ions can be found or calculated from data in the literature, the values for CHBr, CH_2Br and for $CHBr^+$ and CH_2Br^+ excepted. These were calculated from data experimentally obtained here. Most of the IP values needed are communicated in the literature (none for $CHBr^+$, and for $CHBr_2^+$), with these the values found by us agree quite well, the IP of CBr^+ excepted. As far as the AP values are considered, no data could be found for ion fragments present at very low intensities, and quite significant deviations are shown between those made available in the literature ($CHBr^+$, CBr^+). We recorded the ionization efficiency for all the fragments; with the excep-

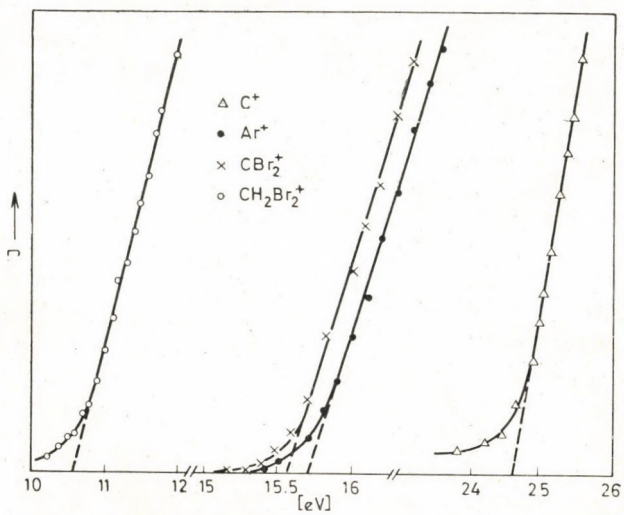


Fig. 8. Ionization efficiency curves of Ar^+, $CH_2Br_2^+$, CBr_2^+ and C^+

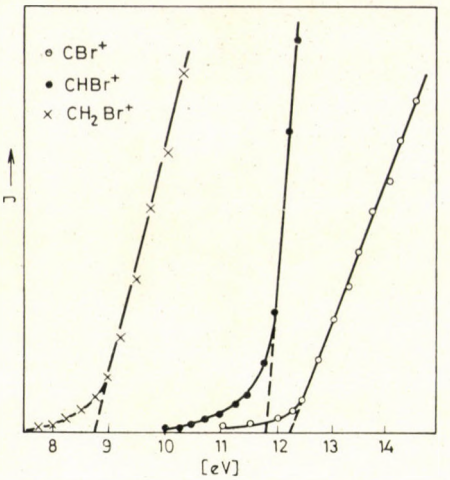


Fig. 9. Ionization efficiency curves of some ion formed from radicals ($CHBr^+$, CH_2Br^+, CBr^+)

Table III

Experimental values of AP and IP of fragments produced by the decomposition of methylene bromide and the corresponding AP, IP, and ΔH° data found in the literature

Radical	ΔH° (kcal/mole)		Ref.	Ion	ΔH° (kcal/mole)		IP (eV) from CH_2Br_2		AP (eV) from CH_2Br_2		Ref.
	Lit.	Exp.			Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	
C_g	170.9		26	C^+	431.0		11.3		24.5	24.7±0.5	30
H	52.1		26								
H_2	0.0										
Br_g	26.7		26	Br^+	300.0		11.9	12.2±0.3			30
Br_{2g}	7.6		26	Br_2^+	250.0		10.5			20.7±0.5	31
CH	142.0		27	CH^+	399.0		11.1		21.6	22.0±0.5	27
CH_2	91.0		31	CH_2^+	333.0		10.4 11.8			17.1±0.3	32, 25
HBr	−7.8		24	HBr^+	262.0		11.6	11.9±0.3		18.2±0.2	33, 34
CBr	145.3		28	CBr^+	388.0		10.4	12.2±0.5	15.8 21.5	19.6±0.3	28, 19
CBr_2	107.0		28	CBr_2^+	328		10.1			15.6±0.5	28
CHBr		94		$CHBr^+$		364		11.7±0.5	13.5 18.6	16.0±0.3	19, 25
$CHBr_2$	51.0		29	$CHBr_2^+$	238					13.2±0.5	29
CH_2Br		40		CH_2Br^+		243	8.3 9.3	8.7±0.3	10.9	11.1±0.2	29, 35
CH_2Br_{2g}	1.0		26	$CH_2Br_2^+$	242		10.5	10.5±0.1	10.5	10.5±0.1	19, 29

tion of Br^+ these can be evaluated by linear extrapolation to a sufficient degree of accuracy. Recording of the AP of ions at higher levels of intensity was accurate within ± 0.2 to ± 0.3 eV; however, the error in the case of fragments at a relative intensity around 1 per cent may have been as great as ± 0.5 eV.

The ionization efficiency curve of Br^+ could be evaluated neither by linear extrapolation nor by any other (HONIG, MORRISON) method [25]; several tangents could be fitted to the curve thus the extrapolation of the linear sections was rather uncertain. Thus it is likely that Br^+ is formed in several parallel fragmentation reactions.

6. *Decomposition of methylene bromide at its ionization by electron impacts*

The ions detected in the decomposition of methylene can be produced, theoretically, *via* several decomposition processes. For a better survey of the circumstances we thought it useful to display the connexions in a so-called matrix of fragmentation mechanisms (Table IV) where the elements are the

Table IV

Theoretical decomposition schemes
(In a place not filled by a figure

	C^+						Br^+								Br_2^+			
C											1	1					1	1
H	2				1	2				1		1	2		1			2
H_2			1	1							1	1					1	
Br	2			2	1			1				1						
Br_2			1			1												
CH									1						1			
CH_2								1								1		
HBr		2			1					1			1					
CBr											1		1					
CBr_2																		
CHBr										1								
$CHBr_2$																		
CH_2Br							1											
$CH_2Br_2^+$																		
C^+	1	1	1	1	1	1												
Br^+							1	1	1	1	1	1	1	1				
Br_2^+															1	1	1	1
CH^+																		
CH_2^+																		
HBr^+																		
CBr^+																		
CBr_2^+																		
$CHBr^+$																		
$CHBr_2^+$																		
CH_2Br^+																		
CH_2Br_2	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1	—1		—1	—1	—1	—1
AP, theor. (eV)	**25.3**	17.9	19.3	20.8	21.6	23.5	14.6	18.0	18.8	19.2	19.3	21.6	22.3	23.8	**19.3**	14.7	18.4	22.4

stoichiometric coefficients of the components of all the possible decomposition reactions.

From this matrix the circumstances can be deduced as follows. For an ion species in the j-th principal column (which contains i column vectors), if *e.g.*, $j=5$, *i.e.*, we treat of the ion CH_2^+, two decomposition mechanisms can be written. The stoichiometric scheme of the decomposition reactions is now described by vectors $\bar{A}^{5,1}$ and $\bar{A}^{5,2}$ of the principal column field

$$-1\ CH_2Br_2 + 1\ CH_2^+ + 2\ Br^+ = 0 \qquad (6)$$

or

$$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH_2^+ + 2\ Br;$$

and

$$-1\ CH_2Br_2 + 1\ CH_2^+ + 1\ Br_2 = 0 \qquad (7)$$

or

$$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH_2^+ + Br_2.$$

for methylene bromide
a nought should be read)

$^+CH^+$	CH_2	HBr^+	CBr^+	CBr_2^+	$CHBr_2^+$	$CHBr_2$	CH_2Br^+	$CH_2Br_2^+$
		1 1						
1 1		1	1 2	2	1	−1		
			1	1				
2 1 1	2	1 1	1 1		1		1	
	1	1						
1		1	1		1			
								1
1 1 1								
	1 1							
		1 1 1						
			1 1 1					
				1 1				
					1 1			
						1		
							1	
−1−1−1	−1−1	−1−1−1	−1−1−1	−1−1	−1−1	−1	−1	−1
21.8 18.1 19.8	**16.9** 14.7	**18.2** **18.5** 22.1	**20.0** 20.6 24.2	**15.2** 19.5	**15.7** 18.4	**12.6**	**11.6**	**10.5**

The elements of the vectors $\overline{A}^{j,i}$, *i.e.* $A_1^{j,i} \ldots, A_k^{j,i} \ldots, A_n^{j,i}$, where $n = 26$, give the stoichiometric number of the k-th component (that in the k-th row) in the given ion-producing reaction. The components are radicals, atoms, molecules, or ions.

If the heats of formation of the several components are known, the heat of reaction of the process in question can be calculated. *E.g.*, for reaction (6)

$$\Delta H_r^{\circ 5,1} = \sum_k A_k^{5,1} \cdot \Delta H_k^{\circ}, \quad 1 \leq k \leq 26. \tag{8}$$

If for ΔH_k° the $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ figures are substituted, according to (9) the theoretical appearance potential for ion j, referred to decomposition scheme i, can be calculated

$$AP_{j,i} = \frac{H_r^{\circ j,i}}{23.06} \text{ eV} \tag{9}$$

Comparison of AP figures obtained by calculation according to (9) with experimental results allows us to select the most probable decomposition process. In Table V are shown the experimental figures and the best approximations selected from theoretically calculated figures.

Table V reveals that with the exception of those for C^+ and Br_2^+, the AP data found, and those calculated, agree within limits of error of measurement. For Br^+ we do not quote an AP figure, owing to the causes already mentioned. In the case of HBr^+ two calculated figures agree with the experimental one. Based upon this, the most probable decomposition processes were suggested to be those summarized in Table VI.

The most probable mechanism of the formation of Br^+ ions (Table VI) is the ionization of Br atoms produced in the first reaction. But Br^+ is formed

Table V

Summary of experimental AP figures and of those that are best approximations to them among calculated ones

Ion	AP (eV)		Ion	AP (eV)	
	Calc.	Found		Calc.	Fuond
C^+	25.3	24.7	CBr^+	20.0	19.6
Br^+	—	—	CBr_2^+	15.2	15.6
Br_2^+	19.3	20.7	$CHBr^+$	15.7	16.0
CH^+	21.8	22.0	$CHBr_2^+$	12.6	13.2
CH_2^+	16.9	17.1	CH_2Br^+	11.6	11.1
HBr^+	18.2 18.5	18.2			

Table VI

Probable processes of ion formation from methylene bromide in the case of ionization by electron impacts

Ion	Decomposition reaction
CH_2Br^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH_2Br^+ + Br$
$CHBr_2^+$	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CHBr_2^+ + H$
$CHBr^+$	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CHBr^+ + HBr$
CBr_2^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CBr_2^+ + H_2$
CBr^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CBr^+ + Br + H_2$
HBr^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} HBr^+ + CH + Br$; $CH_2Br_2 \xrightarrow{e} HBr^+ + HBr + C$
CH_2^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH_2^+ + 2Br$
CH^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH^+ + 2Br + H$
Br_2^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} CH + H + Br_2^+$
Br^+	
C^+	$CH_2Br_2 \xrightarrow{e} C^+ + 2H + 2Br$

also in the course of more mechanisms of the formation of ions at greater relative intensities, and this explains the shape of the ionization-efficiency curve previously described.

According to experimental findings, the mass spectrometric method is suitable for the elucidation of decomposition mechanisms of processes of pyrolysis since at constant electron energy the relative change of ion current in function of temperature is a consequence of pyrolytic decomposition. When electron energy below the appearance potential is applied, fragmentation due to electrons can be practically obviated and the decomposition products of pyrolysis can be studied. At the same time, from mass spectrographic records the bond-dissociation energies needed for the disruption of the several bonds can be determined on the basis of data in Table III and correlations (3) and (5). The present studies do not allow us to decide whether the molecules reflected from the incandescent tungsten surface will dissociate after having quitted that surface, in the gas space, in consequence of a redistribution of internal energies, or whether methylene bromide is dissociatively adsorbed and the fragments desorbed subsequently (surface catalysed pyrolysis [36]). However, the method which consists in carrying out these same experiments also with some other incandescent metal, *e.g.*, with molybdenum and then in finding out whether there is some difference in the mechanism of pyrolysis.

REFERENCES

[1] ZUBLER, E. G., MOSBY, F. A.: Illum. Eng. **54,** 737 (1959)
[2] COVINGTON, E. J.: Illum. Eng. **63,** 134 (1968)
[3] NEUMANN, G. M.: Abh. Osram Ges. **10,** 49 (1969)
[4] BAYLE, P., BLANC, D., LESTRAT, J., RENAUD, Y., SOARNEC L., WAGUET, PH.: Compt. Rend. **258,** 4710 (1964)
[5] YANNAPOULOS, L. N., PEBLER, A.: J. Appl. Phys. **42,** 858 (1971)
[6] KAPOSI, O., RIEDEL, M.: Acta Chim. (Budapest) **61,** 349 (1969)
[7] KAPOSI, O., RIEDEL, M.: Acta Chim. (Budapest) **69,** 19 (1971)
[8] JAMPENS, T.: Phil. Techn. Rundsch. **27,** 165 (1966)
[9] RABENAU, A.: Angew. Chem. **79,** 43 (1967)
[10] SCHILLING, W.: Abh. Osram Ges. **10,** 71 (1969)
[11] ZUBLER, E. G.: J. Phys. Chem. **74,** 2479 (1970)
[12] PENTENERO, A., LEGOFF, P.: Mass Spectrometric Studies of Heterogeneous Chemical Kinetics. In: Reed, R. J.: Mass Spectrometry. p. 305. Acad. Press, London, 1965
[13] HIPPLE, J. A., STEVENSON, D. P.: Phys. Rev. **63,** 121 (1943)
[14] ROBERTSON, A. J. B.: Proc. Roy. Soc. *A* **199,** 394 (1949)
[15] LEGOFF, P.: J. Chem. Phys. **50,** 423 (1953)
[16] WALDRON, J. D.: Trans. Faraday Soc. **50,** 102 (1954)
[17] LEGOFF, P., LETORT, M.: J. Chem. Phys. **54,** 3 (1957)
[18] LEGOFF, P., LETORT, M.: J. Chem. Phys. **53,** 480 (1956)
[19] GUTBIER, H.: Z. Naturforsch. **9** a, 348 (1954)
[20] NUTT, C. W., CARTER, A. J.: Trans. Faraday Soc. **64,** 771 (1968)
[21] DATZ, S., MOORE, G. E., TAYLOR, E. H.: J. Catalysis **5,** 218 (1966)
[22] HURLBUT, F. C.: Proc. Int. Sympos. Rarefied Gas Dynam. **1,** 1 (1967)
[23] CASSUTO, A.: Temperature Factors in Mass Spectrometry. In: Reed, J. R.: Mass Spectrometry, p. 283; Acad. Press, London 1965
[24] STEVENSON, D. P.: Discuss. Faraday Soc. **10,** 35 (1951)
[25] FIELD, F. H., FRANKLIN, J. L.: Electron Impact Phenomena; Acad. Press, New York, 1970
[26] Handbook of Chemistry and Physics, 51st ed.; The Chemical Rubber Co., 1970—71, Cleveland, Ohio.
[27] FIELD, F. H., FRANKLIN, J. L.: Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions; Acad. Press, New York, 1970
[28] REED, R. J., SNEDDEN, W.: Trans. Faraday Soc. **54,** 301, (1958)
[29] REED, R. J., SNEDDEN, W.: Trans. Faraday Soc. **55,** 876 (1959)
[30] MOORE, C. E.: Atomic energy levels, NBS. Circ. 467 **1** (1949), **2** (1952), **3** (1958)
[31] MORRISON, J. D., HURZELER, H., INGHRAM, M. G., STANTON, H. E.: J. Chem. Phys. **33,** 821 (1960)
[32] HERZBERG, G. G.: Can. J. Phys. **39,** 1511 (1961)
[33] WATANABE, K., NAKAYAMA, T., MOTTL, J.: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **2,** 369 (1962)
[34] WATANABE, K.: J. Chem. Phys. **26,** 542 (1957)
[35] REED, R. J., SNEDDEN, W.: J. Chem. Soc. 4132 **(1959)**
[36] ROSNER, D. E.: Ann. Rev. Mat. Sci. **2,** 573 (1972)

Olivér KAPOSI
Miklós RIEDEL
} 1088 Budapest, Puskin u. 11—13, Hungary.

Tibor DEUTSCH; 1045 Budapest, Tó u. 1—5. Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 61—69 (1974)

A STUDY OF THE ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN NON-AQUEOUS ACETIC ACID MEDIA, I

L. KISS and L. M. VARSÁNYI

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 30, 1973

The anodic dissolution of copper in anhydrous acetic acid solutions of perchloric acid, or of lithium perchlorate, and in mixtures of acetic acid and water, was studied. Anodic dissolution of copper in anhydrous acetic acid media is governed by the diffusion of copper(I) ions into the bulk of the solution. By increasing the water content of the solution the diffusion becomes commensurable with the electrochemical oxidation of copper(I) to copper(II). Experimental data are adequately explained by correlations applied for a stepwise mechanism.

According to the literature [1, 2, 3, 4], the anodic dissolution of copper in acidic aqueous sulphate, or perchloric acid media proceeds in two consecutive steps *viz.* by one electron in each:

$$Cu \underset{k_{k_1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} Cu^+ + e \qquad (I)$$

and

$$Cu^+ \underset{k_{k_2}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} Cu^{2+} + e \qquad (II)$$

where k_{a_1}, k_{k_1}, k_{a_2}, k_{k_2} are the rate constants depending on the electrode potentials [3].

If the concentration of the Cu^+ and Cu^{2+} ions in solution is practically zero, and when the rate of the anodic process is the function of charge transfer and of the diffusion of the ions involved in reactions (I) and (II), the equation of the polarization curve will be the following [3]

$$j = k_{a_1} \frac{X_1 + \dfrac{2k_{a_2}}{1 + \dfrac{k_{k_2}}{X_2}}}{X_1 + k_{k_1} + \dfrac{k_{a_2}}{1 + \dfrac{k_{k_2}}{X_2}}} \qquad (1)$$

where j = current density; for rotating disc electrodes, X_1 and X_2, $X_i = 0.62\, F\, D_i^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$; $i = 1, 2$; F = Faraday's number; D_i = diffusion coefficient of Cu^+ and Cu^{2+}; respectively, ω = angular velocity of the rotat-

ing electrode, *i. e.*, $\omega = \frac{2\pi}{60} f$; f = r. p. m.; ν = kinematic viscosity of the solution.

In order to study how components present in the solution affect the dissolution of metals, we investigated the anodic dissolution of copper in anhydrous solvents. The spontaneous anodic dissolution of copper in organic media met with little interest to date [5, 6, 7]. In relevant studies it has been found, among other informations, that in an acidic alcoholic medium, and in acetic acid containing alkali acetate, copper is dissolved by an electrochemical mechanism [8].

In our work here we studied the anodic dissolution of copper in acetic acid; in the present paper we intend to report on work with perchlorate solutions.

Experimental

The apparatus used was the one described in earlier communications [9, 10]. The electrode system consisted of a disc-electrode made of copper electro-plated with copper and of the ring electrode made of platinum. Prior to experiments the surface of the disc electrode was immersed into nitric acid, washed thoroughly with distilled water, and dried.

The method of the dehydration and purification of the acetic acid has been described in a previous paper [11]. The perchloric acid used was of analytical grade; lithium perchlorate was anhydrous and of 'purum' grade. Water content of the solutions was below 0.020 mole dm^{-3}. In the measurement of the potentials, for reference a calomel electrode in acetic acid was used [11]; experiments were carried out at room temperature, with cells under a carefully de-oxygenated nitrogen atmosphere.

Results and discussion

In preliminary experiments we measured the apparent charge number (Ne) of the copper ions dissolved in acetic acid that contained 0.5 mole dm^{-3} lithium perchlorate, also in 0.5 mole dm^{-3} solutions of perchloric acid in acetic acid and in mixtures of acetic acid and water. Results are summarized in Table I.

The data in Table I show that the value of Ne is about one in acetic acid, lithium perchlorate and perchloric acid solutions, while in aqueous perchloric acid it is about two. This suggests that the rate-determining step of solution in aqueous perchlorate is not the same as that in the acetic acid perchlorate. It may be supposed that with a variation of the composition of

Table I

Apparent charge number of copper in solution

Composition of the solvent	Ne
$LiClO_4$, acetic acid	1.06
$HClO_4$, acetic acid	0.80
$HClO_4$, water	1.84

the solvent (*e.g.* increase of water content) the ratio of the respective rate contants of the individual steps, in a stepwise mechanism, will change.

Figure 1 shows the correlation between the potential, φ, of the rotating copper disc electrode at three different speeds of rotation and the logarithm of the anodic current density, lg j, in a solution of 0.5 mole dm^{-3} lithium perchlorate in acetic acid. Figure 2 shows the same correlation, but in a 0.5 mole dm^{-3} solution of perchloric acid in acetic acid.

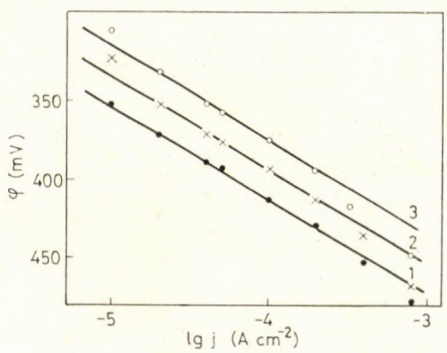


Fig. 1. Correlation of the potential of the rotating electrode disc and the logarithm of current density, for 0.5 mole dm^{-3} lithium perchlorate in acetic acid. Rotation speeds of the electrode were $f_1 = 160$ r. p. m., $f_2 = 610$ r. p. m.; $f_3 = 3070$ r. p. m.

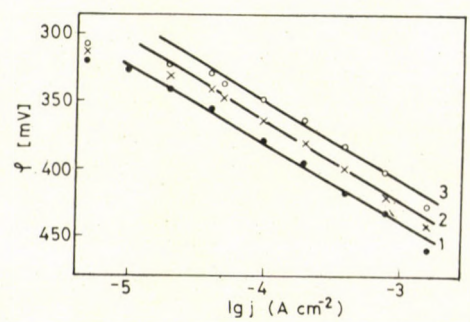


Fig. 2. Correlation of φ and lg j, for 0.5 mole dm^{-3} perchloric acid in acetic acid. Rotation speeds of the electrode were $f_1 = 160$ r. p. m., $f_2 = 610$ r. p. m., $f_3 = 3070$ r. p. m.

With increased r. p. m. the curve is shifted towards the negative values in its linear section $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial \lg j}\right) = 59$ mV. These figures suggest that very little copper goes spontaneously in solution. The current-free potential of the disc electrode is affected by the speed of its rotation, this effect is greater in the lithium perchlorate solution.

The slope of the polarization curve, and the fact that this curve is affected by the speed of rotation, suggest that, when copper goes into solution by an anodic process in the solvents here mentioned, the rate of this process is a function of the diffusion of copper(I) ions from the electrode surface into the solution [12]. In this case, between the magnitudes in Eq. (1) the following correlation will hold

$$X_1 \gg \frac{k_{a_2}}{1 + \frac{k_{k_2}}{X_2}}, \qquad X_1 \ll k_{k_1}. \tag{3}$$

Consequently, in this case the exchange current of process (I) is great, the rate of process (II) is low in comparison to the rate of diffusion of copper (I).

If account is taken of the effect of electrode potentials upon rate constants, at these conditions the following expression can be written [12]

$$j = \frac{k'_{a_1}}{k'_{k_1}} X_1 \exp\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) \tag{4}$$

where φ is the electrode potential, k'_{a_1} and k'_{k_1} are rate constants in process (I) for the directions indicated respectively by the upper and lower arrow, when electrode potential is zero (φ is a potential difference between that of the reference electrode and that of the test electrode, thus k'_{a_1} and k'_{k_1} are affected by the nature of the reference electrode).

The correlation between φ and $\ln j$, from Eq. (4) is

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k'_{k_1}}{k'_{a_1}} + \frac{RT}{F} \ln j - \frac{RT}{F} \ln X_1 . \tag{5}$$

According to experimental data quoted in the foregoing, $\frac{\partial\varphi}{\partial \log j}$ was found to be $\sim$59 mV, corresponding to Eq. (5). The φ *vs.* $\lg j$ curves were shifted towards more negative values when the r. p. m. of the electrode was increased. According to Eq. (4), and taking account of the value for X_1 given by Eq. (2), j will change proportionally to the square root of r. p. m. ($f^{\frac{1}{2}}$) when φ = const., and the proportionality factor will exponentially grow with φ.

The j *vs.* $f^{\frac{1}{2}}$ function, for the 0.5 mole dm^{-3} solution of lithium perchlorate, is plotted in Figure 3. As this figure shows, when φ is constant j is increased proportionally to $f^{\frac{1}{2}}$ and the slope of the straight lines increases

when potentials become more positive. (The small turbulence at the rotating electrode will be cause that the lines do not start from the origin.) Results with perchloric acid solutions are identical.

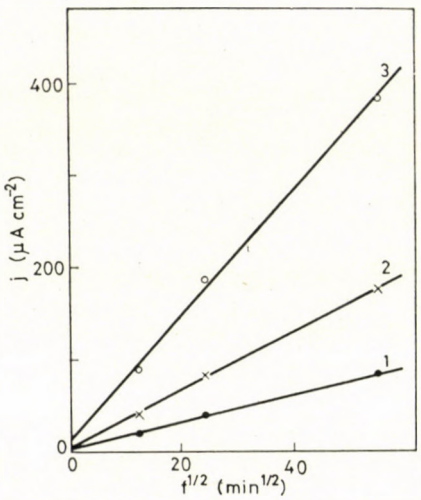


Fig. 3. The anodic current density of the disc as a function of the square root of r. p. m., at constant potential, for 0.5 mole dm^{-3} lithium perchlorate in acetic acid. $\varphi_1 = 370$ mV, $\varphi_2 = 390$ mV, $\varphi_3 = 410$ mV

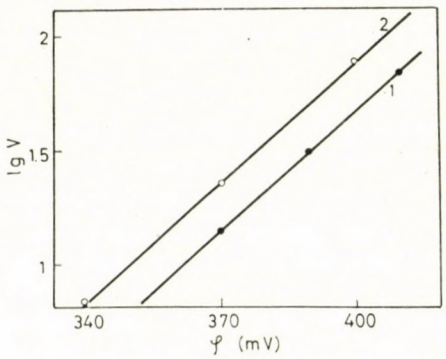


Fig. 4. Correlation of $V = \left(\frac{\partial j}{\partial f^{1/2}}\right)$ and electrode potential, in 1) a 0.5 mole dm^{-3} solution of lithium perchlorate, 2) a 0.5 mole dm^{-3} solution of perchloric acid, both in acetic acid

The logarithm of $\frac{\partial j}{\partial f^{\frac{1}{2}}}$ quotients inferred from straight lines j *vs.* $f^{\frac{1}{2}}$ in correlation to φ is shown in Figure 4. From Eq. (4) it follows that this correlation ought to produce a straight line with the slope $\frac{2.303\ RT}{F}$ Experimental gave 59 mV for both solutions, thus theoretical and actual values agreed well.

If diffusion, from the surface of the Cu(I) ions is the rate-determining step and if at the ring electrode the limiting (I_R) of oxidation according to reaction (II) can be measured, then I_R is proportional to j and not affected by the r. p. m. of the copper electrode. This correlation is shown in Figure 5; there a straight line that corresponds to the foregoing, could be plotted.

Thus, experimental data unequivocally reveal that in anhydrous acetic acid perchlorate solutions Cu(I) ions are formed at the anodic dissolution of copper. The rate of the process is determined by the diffusion of these ions into the bulk of the solution.

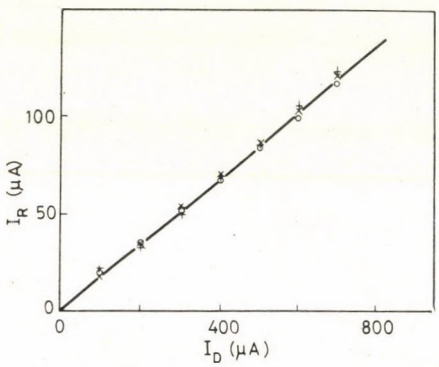


Fig. 5. Oxidation limiting current at the ring electrode (I_R) as a function of the anodic current at the disc electrode (I_D), for 0.5 mole dm^{-3} solution of lithium perchlorate in acetic acid. Rotation speeds were $f_1 = 122$ r. p. m., (+), $f_2 = 810$ r. p. m., (×), $f_3 = 2340$ r. p. m., (○)

In the following we intended to study how the anodic dissolution of copper in perchloric acid solutions is affected by the water content of the solution. According to the literature [4], in the case of concentrated perchloric acid (5.0 mole dm^{-3}) the slope of the anodic polarization curve of copper is about 40 mV, this suggests the charge transfer being the rate-determining process.

If water is added to a 0.5 molar solution of perchloric acid in acetic acid, the galvanostatic curves will be shifted towards negative potentials. At an acetic acid content of 75% also the slope of the curve will change from 59 to 55 mV. This change continues as the acetic acid content is further decreased.

Galvanostatic polarization curves for media composed of 0.5 mole dm^{-3} perchloric acid in a solvent mixture of acetic acid and water are shown in Figure 6, and in Table II are summarized the data referring to the effect of acetic acid upon $\frac{\partial \varphi}{\partial \ln j}$.

With the increase of water content the slope of the glavanostatic curves decreases, also the sensitivity of the curves to rotation speed becomes less than it is in anhydrous acetic acid.

Table II

Acetic acid content %	$\frac{\partial \varphi}{\partial \lg j}$ (mV)
100	59
75	55
50	43
25	40
0	39

These data suggest that there occurs an exchange of molecules within the solvation sheath of the ions when the composition of the solvent is changed. In consequence, the values of the rate constants in Eq. (1) will change, and also their magnitude referred to each other.

The shift, towards the negative potentials of polarization curves shows that with increased water content k'_{a_1} is considerably greater. A decrease of the term $\frac{\partial \varphi}{\partial \ln j}$, and the lessened influence of rotation speed reveal that condition (3) is not fulfilled and the rate of diffusion of Cu(I) ions from the electrode surface becomes, due to an increase of k_{a_2}, commensurable with the rate of the oxidation process proceeding on the electrode (k_{k_2} does not change, or hardly

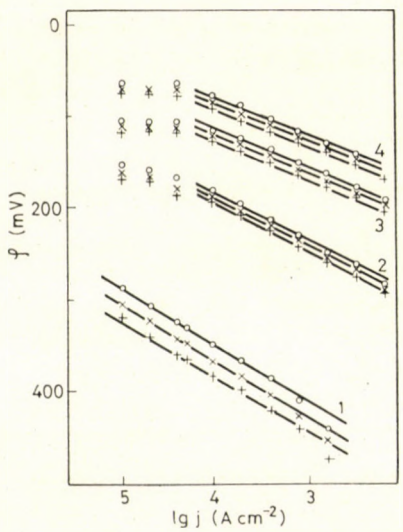


Fig. 6. Correlation of the potential of the rotating disc electrode and the logarithm of anodic current density, for a 0.5 mole dm^{-3} solution of perchloric acid in a mixture of acetic acid and water. Composition of the solvent: 1) acetic acid, 100%; 2) acetic acid, 75%; 3) acetic acid, 50%; 4) Acetic acid, 25%. Rotation speeds of the electrode, $f(+) = 160$ r. p. m., $f(\times) = 610$ r. p. m., $f\circ = 3070$ r. p. m.

at all). Finally, in media that contain water, or only small amount of acetic acid, the following conditions will be fulfilled

$$X_1 \ll \frac{2k_{a_2}}{1+\frac{k_{k\,2}}{X_2}}, \qquad k_{k1} \gg X_1 + \frac{k_{a_2}}{1+\frac{k_{k\,2}}{X_2}}. \tag{7}$$

If k_{a_2} increases with increased water content in the solvent (or decreases when acetic acid content is increased) this must become evident also in the change of the potential in the Cu[I]/Cu[II] redox system.

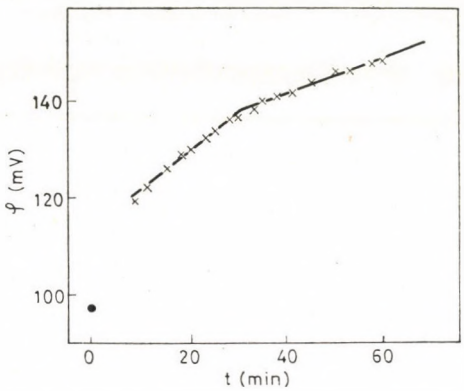


Fig. 7. Change, with time, of the potential maintained, at the platinum electrode, by the Cu(I) Cu(II) redox system in a solution of 0.5 mole dm^{-3} perchloric acid in a mixture of 75% acetic acid and 25% water; ● indicates the potential of the redox system in the aqueous solution of 2 mole dm^{-3} of lithium perchlorate

Redox potential is defined as

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k'_{k_2}}{k'_{a_2}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Cu^{+}]}. \tag{8}$$

Therefore, if in the initial aqueous solution water is gradually replaced by acetic acid, the redox potential recorded ought to change for more positive values because k'_{a_2} assumes a gradually smaller value.

In order to check this, copper ions were produced in 25 ml of a 2.0 mole dm^{-3} solution of lithium perchlorate by anodic dissolution of copper metal, in nitrogen atmosphere. After removal of the copper electrode the potential of the Cu(I)/Cu(II) redox system was measured with a platinum electrode. Addition of 75 ml of de-oxygenated water did not change this potential. If to 25 ml of a copper ion solution prepared as just described 75 ml oxygen-free anhydrous acetic acid is added the potential will change as shown in Figure 7,

i.e., it will shift in the positive direction as expected. We think this change in the potential is a consequence of the exchange of molecules within the solvation sheath, consequently, following this change might provide us with a method to determine the rate of the exchange. (We intend to discuss this point in a future communication.)

It can be concluded that in anhydrous acetic acid solutions of perchloric acid, or of lithium perchlorate, copper goes into solution by an anodic process of which the rate is determined by the diffusion of the copper(I) ions; upon addition of water this diffusion and the electrochemical oxidation of copper (I) become commensurable magnitudes. Experimental results are adequately explained by correlations deduced for a stepwise mechanism.

REFERENCES

[1] MATTSON, E., BOCKRIS, J. O'M: Trans. Faraday Soc. **55,** 1586 (1959)
[2] BROWN, O. R., THIRSK, H. R.: Electrochim. Acta **10,** 383 (1965)
[3] KISS, L., FARKAS, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66,** 395 (1970)
[4] MOLODOV, A. I., MARKOSIAN, G. N., LOSEV, V. V.: Electrochimya **7,** 263 (1971)
[5] EKILIK, V. V., GRIGORIEV, V. P., EKILIK, G. N.: Chimiya i Chim. Techn. **16,** 711 (1973)
[6] HEITZ, E., v. MEYSENBURG, C. M.: Werkstoffe und Korrosion **16,** 578 (1965)
[7] HEITZ, E.: 14. CITCE-Meeting, Moscow, 1973
[8] HEITZ, E.: Werkstoffe und Korrosion **21,** 360 (1970)
[9] KISS, L., KŐRÖSI, A., FARKAS, J.: Magy. Kém. Foly. **73,** 551 (1967)
[10] KISS, L., FARKAS, J., KŐRÖSI, A.: Magy. Kém. Foly. **75,** 66 (1969)
[11] KISS, L., DO NGOC LIEN, L. VARSÁNYI, M.: Annales Univ. Sci. Budapestin., Sect. Chim. **12,** 145 (1971)
[12] KISS, L., FARKAS, J., KŐRÖSI, A.: Magy. Kém. Foly. **76,** 596 (1970); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **67,** 179 (1971)
[13] KISS, L., FARKAS, J., FÓTHI, Á.: Acta. Chim. (Budapest) **74,** 123 (1972)
[14] KISS, L., FARKAS, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **65,** 7 (1970)

László KISS
Magda VARSÁNYI
1088 Budapest, Puskin u. 11—13, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 71—81 (1974)

STUDY OF NORMAL VIBRATIONS OF THE ELECTRONICALLY EXCITED STATES OF SOME TRIATOMIC MOLECULES

K. RAMASWAMY and K. GANESAN

(Department of Physics, Annamalai University, Annamalainagar P. O., Tamil Nadu, S. India)

Received February 16, 1973
In revised form October 20, 1973

An attempt is made to calculate the excited state force constants of some triatomic molecules using the method of Green's function. In addition to the force constants molecular constants such as bond charge, path length, mean vibrational amplitudes and thermodynamic properties were also calculated. The results obtained are discussed in relation to the electronic structure of the molecules.

Introduction

The determination of the molecular force constants in electronically excited states can be of use in understanding the reactivities of molecules in electronically excited states. Detailed spectroscopic studies on the excited states of molecules like HCN [1], C_2H_2 [2] and NH_3 [3, 4] have shown that these molecules become nonlinear and planar in the case of NH_3, in the excited states. However, complete data are not available for excited states of molecules in their ground states. Recently CHATURVEDI and RAO [5] made an attempt to calculate the force constants and the thermodynamic parameters of excited states of HCN and C_2H_2 using the GVFF and ground state vibrational frequencies. It is of interest to investigate the suitability of Green's function-formulation in internal coordinate representation for the evaluation of the molecular force fields developed by DEWAMES *et al.*, [6—9] to determine the changes in force constants of molecules from the ground to the excited state. Such an attempt is made in the present investigation for some typical triatomic molecules.

Theoretical considerations

Following the method outlined by DEWAMES *et al.*, WILSON's secular equation matrix for the unperturbed molecule is given by the expression

$$[G_0F_0 - \lambda]R = 0\,. \tag{1}$$

For the perturbed molecule the secular equation can be written as

$$[(G_0 + \Delta G)\ (F_0 + \Delta F) - \lambda]R = 0 \tag{2}$$

where ΔG and ΔF are the changes in mass and geometry and changes in force constants, respectively, in going from the unperturbed to the perturbed system. Considering the case where ΔF and ΔG are not zero one gets the following equation from (1) and (2)

$$| I - J_P(\lambda) G_P \Delta F | = 0 \tag{3}$$

and

$$| J_P^{-1}(\lambda) | = 0 \tag{4}$$

where

$$J_P(\lambda) = (\lambda - G_P F_0)^{-1} \tag{5}$$

$J_P(\lambda)$ is defined as the Green's function for a hypothetical molecule having the geometry and mass of the perturbed molecule and the force constants of the unperturbed molecule. The eigenvalues of equation (3) give the vibrational frequencies of the perturbed molecule which are affected both by ΔF and ΔG. I is the unitary matrix.

When there is no change in geometry equation (3) becomes

$$| I - J_0(\lambda) G_0 \Delta F | = 0 \tag{6}$$

and

$$| J_0^{-1}(\lambda) | = 0 \tag{7}$$

where

$$J_0(\lambda) = (\lambda - G_0 F_0)^{-1}. \tag{8}$$

$J_0(\lambda)$ refers to Green's function for the unperturbed molecule. Thus by knowing F_0 and G_0 it is possible to calculate ΔF from equation (6).

In the case of molecules under study the determinantal equation to be solved for ΔF consists of 2×2 matrix. Considering the changes in force constants in the excited state there are three parameters ΔF_{11}, ΔF_{22} and ΔF_{12} which are to be determined. However, it is not possible to unambiguously determine them. Hence it is reasonably assumed that the change in F_{12} is zero in all the cases studied.

In addition to the force constants other molecular parameters like path length (p) and bond charge (q), mean vibrational amplitudes (σ) and thermodynamic parameters were also obtained in both the ground and the excited states following the methods outlined by BORKMAN [10], MORINO *et al.* [11] and PITZER [12], respectively.

The vibrational spectral data and molecular parameters used in the present calculations for NCN, NCO, HCP, HCN and HNO were taken from HERZBERG [13] while for HCO they were taken from MILLIGAN *et al.* [14]. These are summarized in Table I.

Table I

Symmetry point groups, vibrational wave numbers in cm^{-1}, bond lengths in Å and bond angles for the ground and the excited states of some XYZ type molecules

No.	Molecule and state		Point group	Vibrational frequencies			R_{X-Y}	D_{Y-Z}	α	Ref.
				ω_1	ω_2	ω_3				
1.	NCN	$3\Sigma_g^-$	D∞e	1197	423	1475	1.232	—	180°	[13,-16]
		$3\pi_U$	D∞e	1192	510	1533	1.233	—	180°	
		$2\Sigma^+$	C∞e	2338	680.8	1289.3	1.17	1.23	180°	
2.	NCO	2π	C∞e	2303	—	1047	1.123	1.327	180°	[13, 20]
		$2\pi_i$	C∞e	—	539	—	—	—	180°	
3.	HCP	$1\Sigma^+$	C∞e	3216.9	674.2	1278.2	1.067	1.542	180°	[13, 23]
		$3\Sigma^+$	C∞e	2720	440	950	—	—	180°	
		$1\Sigma^+$	C∞e	3311.47	713.46	2096.7	1.064	1.156	180°	
4.	HCN	$1A'$	C_s	2273	869	1530	1.14	—	141°	[13, 5]
		$1A''$	C_s	—	940.6	1495	1.14	1.297	125°	
5.	HCO	$2A'$	C_s	2483	1087	1863	1.08	1.19	119.5°	[14, 28,
		$2A''(\pi)$	C∞e	—	1375	1035	1.04	1.187	180°	29]
6.	HNO	$1A'$	C_s	3596	1562	1110	1.063	1.212	108.6°	[13]
		$1A''$	C_s	2854.2	1420.8	981.2	1.036	1.241	116.3°	

Results and discussion

In the present investigation the representative molecules for which complete data are available have been chosen for the study. They can be classified into the following groups:

(i) linear both in the ground and the excited states NCN, NCO and HCP;
(ii) linear in the ground state and bent in the excited state HCN;
(iii) bent in the ground state and linear in the excited state HCO;
(iv) bent both in the ground and excited states HNO.

NCN: The ground state configuration for NCN has been shown by HERZBERG and TRAVIS [15] having the N=C=N structure with the C=N length of 1.232 Å. Using the vibrational assignments and the isotopic data given by MILLIGAN–JACOX [16] the force constants for the ground state and the change in force constants, as one goes from the ground state to the excited state and hence the excited state force constants, the bond charge and the path length parameters, and the mean vibrational amplitudes were obtained. As seen from Table II the ground state value of $f_{C=N}$ is 8.9550 mdyn/Å and $f_{CN/CN}$ is 3.1870 mdyn/Å are comparable with the ones reported by MILLIGAN

Table II

Valence force constants of the molecules in the ground and excited states

No.	Molecule and state		f_{X-Y}*	f_{Y-Z}	$f_{XY/XZ/}$	f_α	Electron configuration
1.	NCN	$3\Sigma_g^-$	8.9552*f*	8.9552	3.1875	0.3633	$(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_u)^2$ $1\pi_g)^2$
		$3\pi_U$	8.6460	8.6460	3.1875	0.3863	$(1\pi_u)^4$ $(3\sigma_u)$ $(1\pi_g)^3$
		$2\Sigma^+$	16.6545	12.1684	0.9147	0.7476	π^4 σ π^4
2.	NCO	2π	18.8522	6.8946	0.9147	—	π^3 σ^2 $^2\pi^4$
		$2\pi_i$	—	—	—	0.5248	π^4 σ^2 π^3
3.	HCP	$1\Sigma^+$	5.4386	8.7684	−0.8028	0.2711	σ^2 π^4
		$3\Sigma^+$	4.4324	4.4872	−0.8028	0.1042	— —
4.	HCN	$1\Sigma^+$	5.6299	18.6971	−0.6018	0.2060	σ^2 π^4
		1A′	2.9572	10.1957	−0.6018	0.3884	(a') $(a')^2$ $(a'')^2$ $(a')^c$
		1A″	5.1677	8.8781	−0.6018	0.4354	$(a')^2$ $(a')^2$ (a'') $(a')^f$
5.	HCO	2A′	3.3275	15.1021	0.8069	0.9439	$(a')^2$ $(a'')^2$ $(a')^e$
		2A″(π)	3.1760	4.9853	−0.7325	0.9846	σ^2 π^4 π^{*e}
6.	HNO	1A′	7.1647	5.4394	0.1164	1.2814	$(a')^2$ $(a'')^2$ $(a')^{2b}$
		1A″	4.5123	4.2874	0.1164	1.0541	$(a')^2$ $(a'')^2$ (a') $(a'')^b$

and JACOX [16] [$f_{C=N}$ = 8.6680 mdyn/Å; $f_{CN/CN}$ = 3.2200 mdyn/Å] using GVFF. This value is rather low compared to the normal value of C=N which is 13.7373 mdyn/Å as in the case of SiH_3NCS [17]. Such low value for the force constant coupled with large interaction constant values are indicative of the presence of delocalized electrons in the system. Such large values of interaction force constant have been obtained in systems having delocalized electrons. The fact that there is not much change in the force constants in the excited state suggests that even the removal of one nitrogen atom from NCN the CN fragment remains intact. The minimum changes in the force constants are consistent with the transition of the type Σ_g^- to π_U which is involved here. Changes in bond charge and path length values are also consistent with the force constant values. The mean vibrational amplitude of CN is found to be 0.0342 Å and is in good agreement with the value of CYVIN [18] (0.0349 Å) for CN in the case of C_2N_{26}.

NCO: Recently SCHETTINO and HISATSUNE [19] have reported the ground state frequencies of NCO ion. The structure of NCO has been shown by PRICE *et al.* [20] to be N=C=O. As seen in Table II, the ground state f_{CN}=16.6544 mdyn/Å and f_{CO} = 12.1684 mdyn/Å are close to the values of (15.4230 mdyn/Å for $f_{C=N}$ and f_{CO} = 11.4640 mdyn/Å) reported by SCHETTINO [19]. In the excited state the f_{CN} has a value of 18.8522 mdyn/Å and is considerably

higher than the ground state value. This value is close to the C≡N value in CH_3CN (18.9360 mdyn/Å) [21]. But the CO force constant decreases in the excited state to 6.8945 mdyn/Å. From the force constant values it is seen that the structure of NCO in the excited state becomes N≡C—O. The interatomic distances in the excited state have been calculated using the relation given by ORVILLE THOMAS [22]. The changes in force constant values are inconsistent with the changes in bond length from 1.17 Å to 1.123 Å and 1.23 Å to 1.327 Å. Bond charge of CN increases from the ground state to the excited state while that of CO decreases from the ground state to the excited state. Path length of CN decreases from the ground state to the excited state while that of CO increases from the ground state to the excited state. These changes are also consistent with the force constant changes.

Bending force constant decreases from the ground state (0.7476 mdyn/Å) to the excited state (0.5247 mdyn/Å). The values of the mean vibrational amplitudes ($\sigma_{CN} = 0.0357$ Å and $\sigma_{CO} = 0.0377$ Å) are in good agreement with the values of CYVIN [18] ($\sigma_{CN} = 0.0340$ Å and $\sigma_{CO} = 0.0360$ Å).

HCP: GIER [23] has shown the structure of HCP to be H—C≡P with CH and CP bond lengths of 1.067 Å and 1.542 Å, respectively. From Table II it is seen that the ground state values of $f_{CH} = 5.4386$ mdyn/Å and $f_{CP} =$ $= 8.7684$ mdyn/Å are in very good agreement with the values of GIER [23] ($f_{CH} = 5.4000$ mdyn/Å); $f_{CP} = 8.7000$ mdyn/Å) using Valence Force Field. From the force constant values it is also seen that the interaction between the CH and CP stretching force constants is negative. This negative value of CH–CP interaction is in good agreement with the values of LINNET and HOARE [24]. According to them when a triatomic molecule dissociates to give a diatomic molecule and an atom, the interaction force constant is negative if the triatomic equilibrium distances are shorter than the diatomic equilibrium distances. In our case the triatomic equilibrium distances are (CH = 1.067 Å and CP = 1.542 Å) and the diatomic equilibrium distances are (CH = 1.1198 Å and CP = 1.5620 Å). Both CH and CP stretching force constants decrease from the ground state to the excited state. This is consistent with the values of changes in bond length from 1.067 Å to 1.140 Å and 1.542 Å to 1.690 Å. Changes in bond charge and path length values are also consistent with that of force constant values. As the force constant decreases from the ground state to the excited state, bond charge values also decrease while the path length values increase from the ground state to the excited state. The mean vibrational amplitudes of CH and CP [$\sigma_{CH} = 0.0776$ and $\sigma_{CP} = 0.0367$ Å] are in good agreement with the values [$\sigma_{CH} = 0.0750$ Å] of CYVIN.

HCN: This molecule has been found to be linear in the ground state $\tilde{X}\ ^1\Sigma^+$ with electronic configuration $\sigma^2\pi^4$ and bent in the excited state $\tilde{C}\ ^1A'$ with $(a')\ (a')^2\ (a'')^2\ (a')$ which is derived from $\sigma\pi^4\ \pi^*$. From Table II it is seen that the value of f_{CH} [5.6299 mdyn/Å] and $f_{C\equiv N}$ [18.6971 mdyn/Å] for the

ground state obtained here are comparable with the ones reported by ALLEN *et al.* [25] [$f_{CH} = 6.20$ mdyn/Å and $f_{CN} = 18.68$ mdyn/Å]. From the Table it can be seen that the interaction force constant is negative and this value is in good agreement with the value of LINNET and HOARE [24]. In the case of HCN the triatomic and diatomic equilibrium distances are [CH = 1.0659 Å and CN = 1.1531 Å] and [CH = 1.1198 Å and CN = 1.1718 Å], respectively. Both CH and CN force constants are found to decrease in the excited state. These values are consistent with the change in bond length values from 1.064 Å to 1.14 Å for CH bond and 1.156 Å to 1.334 Å for CN bond, respectively. The bending force constant is found to increase from 0.2559 to 0.3884 mdyn/Å from the ground state to the excited state. This behaviour is consistent with the change in bond angle as well as that corresponding to a transition from $\sigma^2\pi^4$ bonding to $\sigma\pi^4\pi^*$ antibonding orbital. RAO and CHATURVEDI in their calculations have iterated the force constants so that the final set reproduces the observed excited state frequencies. The frequencies calculated in the present paper using the ground state force constants and the excited state geometry yield the following values for the frequencies:

$$\omega_{CH} = 3258 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_{CN} = 2160 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_{\alpha} = 648 \text{ cm}^{-1}$$

Of these frequencies the last two have been observed experimentally at 1508 and 948 cm^{-1}. This shows that the changes in geometry alone do not account for the observed changes in frequencies. Hence the changes in force constants have been calculated using two of the observed frequencies. Since no data is available for ω_{CH}, it is assumed to be the same in both the ground and excited states. The force constants thus calculated are $f_{CH} = 5.3997$ mdyn/Å, $f_{CN} =$ $= 9.6038$ mdyn/Å and $f_{\alpha} = 0.5602$ mdyn/Å. Using TORKINGTON's method [26] the force constants for the 1_A, state are also calculated. These values are essentially the same as the ones obtained using the method of Green's function.

Bond charge values of CH and CN decrease from the ground state to the excited state and path length parameters of the CH and CN bond increase from the ground state to the excited state. This is also in very good agreement with the changes in force constants. The vibrational mean amplitudes of CH and CN [$\sigma_{CH} = 0.0745$ Å and $\sigma_{CN} = 0.0343$ Å] are in good agreement with the reported values of VENKATESWARLU *et al.* [27] [$\sigma_{CH} = 0.0731$ Å and $\sigma_{CN} =$ $= 0.0341$ Å] and RAMASWAMY and RANGANATHAN [28].

HCO: The HCO radical is strongly bent in the ground state but becomes linear in the excited state [29, 30]. MILLIGAN and JACOX [14] have shown that the CH stretching fundamental of HCO lies at exceptionally low value of 2488 cm^{-1} and that there is strong interaction between the CH and CO stretching fundamentals. The behaviour of the upper state corresponds to the tran-

sition given by WALSH [31] $\ldots(a'')^2\,(a')\,(a'SC)^2$, $2A' - \ldots(a'')^2\,(a')^2\,(a'SC)$, X^2A'. This is well demonstrated from our force field calculations. The value of f_{CO} in the upper state is 4.9853 mdyn/Å compared to a value of 15.1021 mdyn/Å in the ground state. The value of f_α in the upper state (0.9846 mdyn/Å) is higher than in the ground state (0.9439 mdyn/Å). Using the relationship given by ORVILLE-THOMAS [22] for carbonyl chromophore a value of 1.40 Å for CO bond length in the excited state has been calculated. These facts indicate that both the bending and the CO stretching vibrations are appreciably excited in the excited state. This increased bond length of CO in the upper state is in good agreement with the results of DIXON [32]. According to him 'The carbon–oxygen bond distance has been found to be appreciably greater in the upper state than in the lower (ground) state, and the upper state valence angle has been found to be considerably smaller than the ground state valence angle'. He has also estimated the value of CH bond length as great as 1.14 Å in the excited state. The low value of CO force constant in the excited state (4.9853 mdyn/Å) is very close to that of a single bond and can be interpreted as due to the promotion of an electron from an a′ orbital which is essentially a carbon oxygen bonding orbital to the a ′SC orbital which is localized in the carbon atom. The interaction force constant of HCO in the ground state (0.8069 mdyn/Å) is in good agreement with the value (0.79 mdyn/Å) reported by MILLIGAN and JACOX [14]. The positive sign of the interaction force constant indicates that the electrons are not localized in the CH and CO bonds.

In their calculations MILLIGAN and JACOX have restrained the value of CH force constant to 5.00 mdyn/Å. Though this value appears to be rather high, the present calculation indicates that the value is 3.3242 mdyn/Å in the ground state and 3.1760 mdyn/Å in the upper state. The fact that there is not much change in the CH force constant indicates that the CH bond is not involved in the 2100—2600 Å transition from which the vibrational frequencies for the excited states have been reported. These values are also well reflected from the values of the path length and bond charge parameters. The bond charge values of 1.8920 and 1.0405 for the ground and upper state are consistent with the bond orders expected for the CO bond. The increase in the path length parameter values from the ground state to the excited state is also consistent with the above results. The values of the mean vibrational amplitudes [$\sigma_{CH} = 0.0754$ Å; $\sigma_{CO} = 0.0361$ Å] in the ground state are in good agreement with the values of CYVIN [$\sigma_{CH} = 0.073$ Å, $\sigma_{CO} = 0.034$ Å] obtained for similar chromophoric groups. The mean vibrational amplitude of CO in the excited state is 0.0485 Å while that for CH remains the same in both states.

HNO: This molecule is found to be bent in the ground and excited states. From Table II, it is seen that the ground state force constant of HN is 7.1647

mdyn/Å and that of NO is 5.4394 mdyn/Å. The HN force constant is found to be high when compared to a normal HN bond ($f_{HN} = 6.6$ mdyn/Å) in ammonia [33]. Such a high value of HN force constant indicates the presence of localized electrons in the bond. In the case of excited state both the HN force constant and the NO force constants decrease to 4.5123 mdyn/Å and 4.2874 mdyn/Å, respectively. The bending force constant decreases from the ground state (1.2814 mdyn/Å) to the excited state (1.0541 mdyn/Å) and this value is in good agreement with the change in bond angle from the ground state to the excited state. Bond charge values of HN and NO decrease from the ground state to the excited state and path length parameters of the HN and NO bond increase from the ground state to the excited state. These changes in bond charge values and path length values are also in good agreement with the force constant values. Mean vibrational amplitudes for the ground state and excited state have been calculated. The mean vibrational amplitudes of HN and NO ($\sigma_{HN} = 0.0705$ Å and $\sigma_{NO} = 0.0447$ Å) are in good agrement with those of MARIAM [34] ($\sigma_{HN} = 0.0724$ Å of NH_3 and $\sigma_{NO} = 0.0420$ t of ONCl).

Table III

Bond charge (q), path length ($_2$) values in Å and mean vibrational amplitudes (Å) for the ground and excited states

No.	Molecule and state		q_{X-Y}	q_{Y-Z}	p_{X-Z}	p_{Y-Z}	σ_{X-Y}	σ_{Y-Z}
1.	NCN	$3\Sigma_g$	2.1763*f*	—	0.9734	..	0.0342	..
		$3\pi_U$	2.1628	—	1.0911	..	0.0342	
		$2\Sigma^+$	2.2904	2.3484	0.6885	0.6632	0.0357	0.0377
2.	NCO	2π	2.3257	2.1341	0.6408	0.7289	—	—
3.	HCP	$1\Sigma^+$	1.6568	1.9917	0.8477	0.6431	0.0776	0.0367
		$3\Sigma^+$	1.2128	1.4580	0.9908	0.7516	—	—
4.	HCN	$1\Sigma^+$	1.8184	1.8940	0.8118	0.7636	0.0745	0.0343
		$1A'$	1.5029	1.6049	0.8611	0.7803	0.0898	0.0403
5.	HCO	$2A'$	1.8024	1.8920	0.8149	0.7578	0.0754	0.0361
		$2A''$ (π)	0.9739	1.0405	1.1198	1.0141	0.0361	0.0485
	HNO	$1A'$	1.3552	1.4471	0.9390	0.8510	0.0705	0.0792
6.		$1A''$	1.1327	1.2397	1.0405	0.9087	0.0448	0.0478

* As given in Table II

Thermodynamic properties

The vibrational wave numbers have been used to calculate the thermodynamic parameters [35] such as heat capacity, heat content, free energy and entropy for all the six molecules in the ground and excited states for a few

Table IV

Heat capacity C_p, heat content H, free energy F and entropy S in cal deg^{-1} mole^{-1} for XYZ type molecules

Molecule and state	Temp. °K	C_p	$(H^0-H_0^0)/T$	$-(F^0-H_0^0)/T$	S^0
NCN	298.16	10.0889*f*	8.2140	45.8100	54.0300
$3\Sigma_g^-$	500	11.8166	9.3388	50.3300	59.6700
	700	12.8925	10.2116	53.6200	63.8300
	900	13.5320	10.8777	56.2600	67.1300
	1000	13.7542	11.1589	57.4300	68.5900
NCN	298.16	9.6876	7.9128	43.4710	51.3839
$3\pi_U$	500	11.5804	9.0369	47.8330	56.8760
	700	12.7383	9.9415	51.0228	60.9440
	900	13.4394	10.6609	53.6333	64.2943
	1000	13.6709	10.9476	54.7672	65.7149
NCO	298.16	9.0291	7.5715	44.8469	52.4185
$2\Sigma^+$	500	10.8463	8.5538	48.9953	57.5491
	700	12.0013	9.3853	52.0137	61.3991
	900	12.7985	10.0691	54.4615	64.5306
	1000	13.0843	10.3509	55.5290	65.8799
NCO	298.16	9.6156	7.8480	44.9748	52.8228
2π	500	11.3241	8.947759	49.3029	58.24
	700	12.3263	9.491882	52.4461	62.22806
	900	12.9899	10.63.47	54.9895	65.43
	1000	13.2470	10.5041	56.1126	66.13
HCP	298.16	8.8797	74377	4.8921	51.8472
$1\Sigma^+$	500	10.6169	8.2187	37.9912	60.15
	700	11.6174	9.8269	40.9657	65 64.
	900	12.2936	9.0908	554..453491	52.363
	1000	12.5724	10.1962	44.2707902.	0833 65.4
HCP	298.16	10.1549	8.3124	48.7392858	29136
$3\Sigma^+$	500	11.5942	9.0886	52.0503	9932895
	700	12.3643	10.6569	54.6557	7.255964
	900	12.9134	10.9005	55.7974	·39609
	1000	13.1441	10.6.66	.7610	443.657
HCN	298.16	8.5866*f*	7.1486	40.7983	449388
$1\Sigma'^+$	500	9.9873	8.1968	44.8499	53.0041
	700	10.8986	8.8310	47.6991	56.5386
	900	11.6503	9.3809	49.9922	59.3731
	1000	11.9730	9.6301	51.0055	60.6357

Table IV (contd.)

Molecule and state	Temp. °K.	C_p^0	$(H^0-H_0^0)/T$	$-(F^0-H_0^0)/T$	S^0
HCN	298.16	8.5603	8.0839	46.5023	54.5862
$1A'$	500	9.7686	8.5204	50.7781	59.2986
	700	10.8129	9.0290	53.7223	62.7513
	900	11.6253	9.5282	56.0548	65.5831
	1000	11.9027	9.7376	57.0632	66.8008
HCO	298.16	8.2619	8.0056	45.7117	53.7173
$2A'$	500	9.2384	8.2966	49.9112	58.2079
	700	10.2702	8.7178	52.7679	61.4858
	900	11.1072	9.1516	55.0039	64.1555
	1000	11.4560	9.3688	55.9834	65.3522
HCO	298.16	7.5313	7.0572	41.1160	48.1733
$2A''$ (π)	500	9.2664	7.5886	44.8737	52.4623
	700	10.7877	8.3011	47.5428	55.8439
	900	11.8524	8.9734	49.7076	58.6810
	1000	12.2578	9.2802	50.6668	59.9470
HNO	298.16	8.2825	8.0068	46.3061	54.3130
$1A'$	500	9.3129	8.3194	50.5123	58.8318
	700	10.2271	8.7435	53.3786	62.1221
	900	10.9089	9.1510	55.6239	64.7749
	1000	11.1990	9.3424	56.5978	65.9402
HNO	298.16	8.4575	8.0487	46.3183	54.3670
$1A''$	500	9.6223	8.4449	50.5633	59.0082
	700	10.5893	8.9251	53.4788	62.4039
	900	11.3188	9.3734	55.7708	65.1442
	1000	11.6296	9.5961	56.7806	66.3768

temperatures. The calculations were made for one atmospheric pressure for a rigid rotor, harmonic oscillator approximation. The values obtained are tabulated in Table IV.

The thermodynamic parameters of HCN are in good agreement with the calculated values of RAO and CHATUVERDI [5] and those of NCN are also in good agreement with the values of MILLIGAN and JACOX [16].

In conclusion it may be pointed out that in the case of molecules which remain linear in both the ground and excited states the stretching force constants and the bond charge parameters decrease while the path length increases as one goes from the ground state to the excited state. In the case of molecules which are linear in the ground state and bent in the excited state the stretching

force constant decreases and the bending force constant increases. In the other cases in which the molecule is bent in both and either bent or linear in the excited states, the stretching force constants and bond charge values decrease in the excited state. All the excited state thermodynamic parameters are in general higher than those for the ground state except for NCN and HCO^-.

*

One of the authors (K.G.) is grateful to the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India, New Delhi for financial assistance in the form of a Junior Research Fellowship award.

REFERENCES

[1] Herzberg, G., Innes, K. K.: Can. J. Phys., **35,** 842 (1957)
[2] Ingold, G. K., King, G. W.: J. Chem. Soc., 2702 (1953)
[3] Walsh, A. D., Warsop, P. A.: Trans. Faraday Soc., **57,** 345 (1961)
[4] Douglas, A. E.: Disc. Faraday Soc., **35,** 158 (1963)
[5] Chaturvedi, G. C., Rao, C. N. R., Spect. Chem. Acta.: **27A,** 2097 (1971)
[6] Dewames, R. E., Wolfram, T.: J. Chem. Phys., **40,** 853 (1964)
[7] Bass, C. D., Lynds, L., Wolfram, T., Dewames, R. E.: J. Chem. Phys., **40,** 3611 (1964)
[8] Wolfram, T., Bass, C. D., Dewames, R. E., Lynds, L.: Bull. Chem. Soc. Japan. **39,** 201 (1966)
[9] Wolfram, T., Dewames, R. E.: Bull. Chem. Soc. Japan, **39,** 207 (1966)
[10] Borkman, R. F.: J. Chem. Phys.: **51,** 5596 (1969)
[11] Morino, Y., Kuchitsu, K., Shimanouchi, T.: J. Chem. Phys., **20,** 726 (1952)
[12] Pitzer, K. S.: Quantum Chemistry. Prentice-Hall, Inc., New York 1954
[13] Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III, Van Nostrand Reinhold Company 1966
[14] Milligan, D. E., Jacox, M. E.: J. Chem. Phys., **51,** 277 (1969)
[15] Herzberg, G., Travis, D. N.: Can. J. Phys., **42,** 1658 (1964)
[16] Milligan, D. E., Jacox, M. E.: J. Chem. Phys., **45,** 1387 (1966)
[17] Ramaswamy, K., Rangarajan, S.: Acta. Chem. Acad. Sci. Hung., **68,** 87 (1971)
[18] Cyvin, S. J., Meisingseth, E.: Acta. Chem. Scand., **15,** 1289 (1961)
[19] Schettino, V., Hisatsune, I. C.: J. Chem. Phys., **52,** 9 (1970)
[20] Price, W. C., Sherman, W. F., Wilkinson, G. R.: Spec. Chem. Acta., **16,** 663 (1960)
[21] Ramaswamy, K., Rangarajan, S.: Acta Phys. Polonica, **41A,** 117 (1972)
[22] Ladd, J. A., Orville Thomas, W. J.: Spec. Chem. Acta., **20,** 1771 (1964)
[23] Gier, T. E.: J. Am. Chem. Soc., **83,** 1769 (1961)
[24] Linnet, J. W., Hoare, M. F.: Trans. Faraday Soc., **45,** 844 (1949)
[25] Allen, jr. H. C., Tidwell, E. D., Plyler, E. K.: J. Chem. Phys., **25,** 302 (1956)
[26] Torkington, P.: J. Chem. Phys., **17,** 1026 (1949)
[27] Venkateswarlu, K., Mariam, S., Rajalakshim, K. V.: Bull. Acad. Roy. Belg., **51,** 359 (1965)
[28] Ramaswamy, K., Ranganathan, V.: Z. Naturforschung, **25b,** 657 (1970)
[29] Herzberg, G., Ramsay, D. A.: Proc. Roy. Soc., **233A,** 34 (1955)
[30] Johns, J. W. C., Priddle, S. H., Ramsay, D. A.: Disc. Faraday Soc., **35,** 90 (1963)
[31] Walsh, A. D.: J. Chem. Soc., 2288 (1953)
[32] Dixon, R. N.: Proc. Intern. Conf. Spectroscopy, Bombay, India, 1966, 176 (1967)
[33] Ramaswamy, K., Ranganathan, S.: Aust. J. Chem., **22,** 291 (1969)
[34] Venkateswarlu, K., Mariam, S.: Proc. Ind. Acad. Sci., **A61,** 260 (1965)
[35] Taylor, H. J., Glasstone, S.: A Treatise on Physical Chemistry, D. Van Nostrand Company, New York, 1942

K. Ramaswamy
K. Ganesan
Annamalai University, Annamalainagar (P. O.), Tamil Nadu, S. India.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 83—91 (1974)

GREEN'S FUNCTION ANALYSIS OF SOME XY_3 TYPE RADICALS

K. RAMASWAMY and L. JAYARAMAN

(Department of Physics, Annamalai University, Annamalainagar, Tamil Nadu, S. India)

Received February 16, 1973
In revised form October 20, 1973

The potential energy constants of some XY_3 type radicals were calculated by Green's function analysis. The mean vibrational amplitudes, Coriolis coupling constants, rotational distortion constants, bond charge and path length values were also evaluated. The thermodynamic parameters for some representative temperatures were also calculated.

Introduction

Recent flash photolysis studies [1—3] used in conjunction with the low temperature matrix isolation infrared studies have resulted in isolating different free radicals like CCl_3, $SiCl_3$ etc., and the observation of their vibrational spectrum. These radicals are of considerable interest because of the presence of the unshared sigle electron in the system and a study of the force field of these radicals is likely to throw light on the nature of bonding in these systems.

It has been shown [4—6] that in simple molecular systems, for which isotopic data are available the Green's function procedure offers an ideal method for uniquely fixing the force fields. This method is used in fixing the force field for the radicals under study for which the isotopic data are available. The radicals chosen are CF_3, CCl_3, CBr_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$.

Spectral data and molecular parameters

The vibrational spectra (matrix isolation and flash photolysis) were obtained by different workers. All the relevant information pertaining to the radicals under study namely CF_3 [7], CCl_3 [1], CBr_3 [8], $SiCl_3$ [2] and $GeCl_3$ [3] is summarized in Table I along with the bond lengths and the bond angles. The references from which these data are taken are also given in Table I.

Potential energy constants

The potential energy constants for all the radicals were determined by the Green's function method. The relation between the force constant matrix F and the mixing parameter matrix A has been shown to be [6]

$$F = \tilde{B}^{-1}\tilde{A}\Lambda\tilde{A}B^{-1}$$

Table I

Vibrational frequencies (cm^{-1}) and molecular parameters of some XY_3 type radicals

Radical	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	Angle YXY	r(Å)	Ref.
$^{12}C\ ^{19}F_3$	1087	703	1251	512	115° 06′	3 1.32	[7]
$^{13}C\ ^{19}F_3$	1063	695	1219	512			
$^{12}C\ ^{35}Cl_3$	674	350	897.8	250	109° 30′	1.74	[1]
$^{13}C\ ^{35}Cl_3$	654	350	869	250			
$^{12}C\ ^{79}Br_3$	582	(269.65)[a]	773	(167)[a]	109° 30′	1.90 [24]	[8]
$^{13}C\ ^{79}Br_3$	(566.321)[b]	(258 98)[b]	745.5	167			
$^{28}Si\ ^{35}Cl_3$	470.2	200	582	200	109° 24′	2.021 [26]	[2]
$^{29}Si\ ^{35}Cl_3$	467.3	200	575.1	200			
$^{70}Ge\ ^{35}Cl_3$	365	175	391	140	111°	2.1139 [28]	[3]
$^{72}Ge\ ^{35}Cl_3$	361.9	175	388	140			
$^{70}Ge\ ^{35}Cl_3$	391.0	175	365	140	103°	2.1139 [29]	[3]
$^{72}Ge\ ^{35}Cl_3$	387.7	175	362.4	140			

[a]: Calculated by treating CCl_3 as the parent radical
[b]: Calculated from the secular equation

where B is a matrix such that $B\tilde{B} = G$, Wilson's inverse kinetic energy matrix and Λ is the diagonal matrix containing the squares of the vibrational frequencies. Using the above relation the force constants of CF_3, CCl_3, CBr_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ were calculated and are given in Table II.

Another advantage of the Green's function procedure lies in the direct determination of the changes in the potential energy constants under different chemical environments. It is of interest to treat CCl_3 as unperturbed molecule while CF_3 of CBr_3 as perturbed molecules (wherein there are changes in both mass, geometry and chemical environment) and evaluate the change in the force constant due to chemical environments. This has been attempted in the case of trihalomethyl radicals using the method outlined in reference [9] and the results are given in Table III.

Mean vibrational amplitudes

The mean square amplitude matrix Σ and hence the mean vibrational amplitude is calculated for the above radicals using the relation [10]

$$\Sigma = L\Delta\tilde{L} = BA\,\Delta\,\tilde{A}\,\tilde{B}$$

Table II

Valence force constants (mdyn/Å) of some XY_3 type radicals

Radical	f_d	f_{dd}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$	Reference
CF_3	6.3433*	1.0867	0.8415	0.1441	Present work
	5.48	1.44	1.55	0.67	[7]
CCl_3	3.5882	0.3055	0.4355	0.0923	Present work
	3.828	0.43	—	—	[1]
	3.08	0.45	—	—	[21]
CBr_3	4.2147	−0.1361	0.8166	−0.0338	Present work
	3.551	0.704	—	—	[8]
$SiCl_3$	2.2941	0.5958	0.5150	−0.1224	Present work
	2.63	0.26	0.25	0.016	[2]
	2.3	0.41	0.23	−0.068	[27]
$GeCl_3$	2.3078	0.2849	0.4478	0.0477	Present work
	2.01	0.18	0.19	0.050	[3]
	2.890	0.113		—	[34]
$GeCl_3$	2.0751	0.3588	0.3181	0.1372	Present work
	1.91	0.26	0.17	0.035	[3]

* This number of significant figures is retained for internal consistency in calculations

where Δ is a diagonal matrix whose elements are defined as

$$\Delta_{ii} = \frac{h}{8\pi^2 C \omega_i} \coth \frac{h C \omega_i}{2kT}$$

where h is the Planck's constant, k the Boltzmann's constant, T the absolute temperature, ω_i the vibrational frequency in cm^{-1} and C is the velocity of light. The mean amplitude of vibrations for the non-bonded atoms are calculated from the relations given by RAMASWAMY *et al.* [11]. The calculations are made at 298.16 °K. The results are presented in Table V.

Table III

Calculated valence force constants (mdyn/Å) by treating CCl_3 as the parent radical

Radical	f_d	f_{dd}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$	Change in the stretching force constant	Change in electronegativity
CCl_3	3.5882*	0.3055	0.4355	0.0923	0	0
CF_3	3.0327	1.1188	0.5017	0.0233	3.3106	1
CB_3	1.8318	−0.5297	1.1503	−0.0200	2.3825	0.2

* As given in Table II

Table IV

Calculated and observed frequencies (cm^{-1}) for $^{12}CF_3$ and $^{12}CBr_3$ by treating $^{12}CCl_3$ as the parent radical

Radical	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	Reference
$^{12}CF_3$	734	362	958	332	Present work
	1087	703	1251	512	[7]
$^{12}CBr_3$	405	269	853	168	Present work
	582	250	773	200	[8]

Coriolis coupling constants

MEAL and POLO [12] gave the relation for the Coriolis matrix in terms of the l matrix as

$$\zeta^{\alpha} = lM^{\alpha}\tilde{l}$$

where $l = S\tilde{A}$ and $\alpha = x, y, z$ denote the axis of rotation and M^{α} is a block diagonal super-matrix made up of n identical (3.3) submatrices one for each of the atoms. The Coriolis coupling constants for CCl_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ are reported in Table V.

Table V

Mean vibrational amplitudes (Å), Coriolis coupling constants and rotational distortion constants (KHZ) of some XY_3 type radicals

Radical	Mean amplitude of vibration (Å)		Coriolis coupling constants and their sum rule				Rotational distortion constants (KHZ)		
	σ_{X-Y}	σ_{Y-Y}	ζ_3	ζ_4	$\zeta_3+\zeta_4$	$\frac{B}{2A}-1$	D_J	D_K	D_{JK}
CCl_2	0.0428*	0.0862	−0.89	0.85	−0.04	−0.04	13.483	10.146	−22.576
$SiCl_2$	0.0364	0.0843	−0.72	0.67	−0.05	−0.05	2.6597	1.1112	−3.1283
$GeCl_2$	0.0343	0.1400	−0.97	0.90	−0.07	−0.07	9.2877	7.0978	15.2823

* As given in Table II

Rotational distortion constants

The rotational distortion parameters $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ were calculated from the theoretical formulation for vibration–rotation interactions by WILSON and HOWARD [13] and by NIELSEN [14]. These parameters are defined as

$$\hbar^4 \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{K}{I^0_{\alpha\alpha} I^0_{\beta\beta} I^0_{\gamma\gamma} I^0_{\delta\delta}} \sum_i \frac{a_i^{\alpha\beta} a_i^{\gamma\delta}}{\omega_i^2}$$

where α, β, γ and δ are in turn x, y or z. If these parameters are in MC/S, then K has the value of 5.7498×10^8. The moment of inertia tensors $I^0_{\alpha\alpha}$, $I^0_{\beta\beta}$ etc., are calculated for the ground state and the coefficients $a_i^{\alpha\beta}$ are expressed in *a. m. u* Å^2.

The coefficients $a_i^{\alpha\beta}$ are related to the l matrix and the Cartesian coordinates α_k, β_k and γ_k as follows [15]

$$a_i^{\alpha\alpha} = 2 \sum_k m_k^{1/2} (\beta_k^0 l_{ki}^{\beta} + \gamma_k^0 l_{ki}^{\gamma})$$

$$a_i^{\alpha\beta} = -2 \sum_k m_k^{1/2} \alpha_k^0 l_{ki}^{\beta} \; (\alpha \neq \beta)$$

where m_k is the mass of the kth atom. The calculated constants are given in Table V.

Bond charge and path length parameters

BORKMAN [16] has shown that it is possible to calculate the bond charge and path length parameters which represent the bond order and the atomic core radii, respectively, from the values of the bond length and the calculated force constants.

The expressions for the bond charge (q) and path length (r) parameters according to BORKMAN [16] are

$$q = (-lK_{\text{sym}}/e^2F)^{1/2}$$

$$r = (-nh^2/4mlqe^2F)^{1/2}$$

where h is Planck's constant and m and e are the mass and charge of the electron. For a symmetric polyatomic molecule

$$K_{\text{sym}} = n\,k_{11}l^2$$

where n is the number of equivalent bonds, l is the equilibrium bond length and k_{11} is the bond-stretching force constant. The parameter F depends on the symmetry and the number of bonds of the molecule.

On the basis of a homopolar model, the bond charge and path length values were calculated for CF_3, CCl_3, CBr_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ and are reported in Table VI.

Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters namely heat content, free energy, entropy and heat capacity of CCl_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ were calculated using the relations given by TAYLOR and GLASSTONE [17] and PITZER [18]. The calculated

Table VI

Bond charge and path length (Å) parameters of some XY_3 type molecules

Parameter	CF_3	CCl_3	CBr_3	$SiCl_3$	$GeCl_3$	Reference
Bond charge	2.1707*	2.5196	3.0612	2.4791	2.6580	Present work
q	2.11	2.27	2.28	2.54	..	[16]
Path length	1.1653	0.9389	0.8198	0.8834	0.8336	Present work
p	0.96	0.80	0.71	—	—	[16]

* As given in Table II

values of the thermodynamic properties of CCl_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ are given in Table VII.

Table VII

Heat capacity C_p, heat content H, free energy F and entropy S in cal deg^{-1} mole^{-1} of some XY_3 type radicals

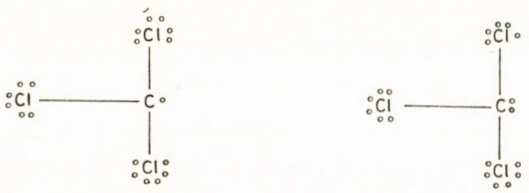
Radical	T(°K)	C_p°	$\frac{H^\circ - H^\circ}{T}$	$\frac{(F^\circ - H_\circ)}{T}$	S°
CCl_3	298.16	14.9270*	11.2397	59.0524	70.2922
	400	16.4253	12.3844	62.5246	74.9090
	500	17.3973	13.3058	65.4011	78.7070
	600	18.0161	14.0300	67.8775	81.9076
	800	18.7571	15.1416	72.0885	87.2302
	1000	19.5051	16.9661	78.6722	95.6683
$SiCl_3$	298.16	16.9321	12.7222	61.8589	74.5811
	400	18.0207	13.9429	65.7855	79.7285
	500	18.6224	14.8251	68.9768	83.8019
	600	18.9762	15.4967	71.7700	87.2668
	800	19.3461	16.4081	76.3452	92.7533
	1000	19.5288	17.0104	80.0403	97.0507
$GeCl_3$	298.16	18.1677	14.0542	64.6479	78.7022
	400	18.8658	15.2100	68.9823	84.1924
	500	19.2078	15.9782	72.4695	88.4478
	600	19.4004	16.5183	75.3534	91.8711
	800	19.6059	17.2886	80.3318	97.6204
	1000	19.6997	17.7590	84.2246	101.9836

* As given in Table II

Discussion

The C–F stretching force constant of 6.34 mdyn/Å obtained in this methhod for CF_3 is slightly higher than the value of 5.48 mdyn/Å obtained by MILLIGAN and JACOX [7] for CF_3. The value 6.34 mdyn/Å seems to be reasonable since it is comparable with 6.541 mdyn/Å obtained by RUOFF *et al.* [19] for HCF_3, 6.97 mdyn/Å obtained by DUNCAN and MILLS [20] for CF_4 and 6.0 mdyn/Å obtained by MILLIGAN and JACOX [7] for CF_2.

From Table II it is seen that the value of f_{C-Cl} 3.5882 mdyn/Å is considerably high compared to the value of 3.08 mdyn/Å obtained by WELSH *et al.* [21] and 3.59 ± 0.56 mdyn/Å obtained by MORINO *et al.* [22] for CCl_4. Such



a high value for the C–Cl bond in CCl_3 can arise from the resonance stabilization of the possible ionic structures. Such a proposal was given by DAVIDSON and SULLIVAN [23] in explaining dissociation energies of hydrogen and chlorine bonds in CCl_3 and CH_3 radicals. The above resonance structures were obtained by transfering one electron from the chlorine atom to that of the carbon so that the single electron gets shared forming 'a lone pair' on the carbon.

In the case of CBr_3 the C–Br bond length is not available and so a value of 1.9 Å reported by HASEGAWA *et al.* [24] for $HCBr_3$ was taken. The f_{C-Br} value 4.21 mdyn/Å obtained by this method for CBr_3 slightly deviates from the value of 3.55 mdyn/Å obtained by ANDREWS and CARVER [8] for CBr_3. But the value 4.21 mdyn/Å is high compared to the value of 2.45 mdyn/Å obtained by HAUN and HARKINS [25] for CBr_4. The reason given for the higher force constant in CCl_3 than in CCl_4 is also valid in the case of CBr_3.

The frequencies for $^{12}CBr_3$ and $^{12}CF_3$ were calculated by treating CCl_3 as the parent molecule and using the isotopic rule for CCl_3. As seen from Table IV the differences between the calculated and observed frequencies are due to the changes in the geometry and chemical environment going from CCl_3 to CF_3 or CBr_3. In the case of CF_3 the geometry changes are the mass of the end atom, bond length and the bond angle, and in the case of CBr_3 the changes are the mass of the end atom and the bond length. From Table III it is clear that the change in force constant increases as the change in electronegativity increases as we go from CCl_3 to CF_3 and CBr_3.

The Si–Cl bond length for $SiCl_3$ is not available and so a value of 2.021 Å reported by MOCKLER *et al.* [26] for $HSiCl_3$ was taken. The f_{Si-Cl} value 2.2941

mdyn/Å obtained in this method is in agreement with the value 2.63 mdyn/Å reported by JACOX and MILLIGAN [2] for $SiCl_3$ and 2.3 mdyn/Å reported by JACOX and MILLIGAN [27] for $SiCl_2$.

In the case of $GeCl_3$ the bond length is not available and so a value of 2.1139 Å reported by VENKATESWARLU *et al.* [28] for $HGeCl_3$ was taken. GUILLORY and SMITH [3] calculated the force constants of $GeCl_3$ for two bond angles namely at 103° and 111°, respectively. The Ge–Cl stretching force constant 2.3078 mdyn/Å obtained by Green's function method for the bond angle 111° is comparable with 2.01 mdyn/Å obtained by GUILLORY and SMITH [3] for $GeCl_3$ and is close to the value value of 2.562 mdyn/Å reported by FREEMAN *et al.* [29] for $GeClH_3$ and 2.79 ± 0.23 mdyn/Å reported by MORINO *et al.* [22] for $GeCl_4$. They preferred the angle 111° because the Ge–Cl force constant calculated at that angle was found to be in agreement with the f_{Ge-Cl} value of the above related molecules.

The mean amplitude of vibration obtained for C–Cl 0.042 Å is in agreement with 0.048 Å reported by CYVIN [30] for $CClH_3$ and 0.048 Å reported by ALTI *et al.* [31] for C_2Cl_4. The mean amplitude of vibration for Ge–Cl 0.0343 Å is comparable with 0.036 Å reported by KRISHNAPILLAI and PERUMAL [32] for $GeClH_3$.

The ζ sums calculated for CCl_3, $SiCl_3$ and $GeCl_3$ are found to be in agreement with the sum rule $\frac{B}{2A} - 1$ where B corresponds to the value of the moment of inertia about the figure axis and A the one about any one of the other two equivalent axes. The ζ_3 and ζ_4 values -0.72 and 0.67 calculated for $SiCl_3$ are in good agreement with the values -0.74 and 0.70 reported by MULLER *et al.* [33] for $HSiCl_3$ for similar coupling schemes of the normal modes.

As seen from Table VI the bond charges calculated for $SiCl_3$, CCl_3 and CF_3 are comparable with those reported by BORKMAN [16] for $SiCl_4$, CCl_4 and CF_4. The calculated path length values are seen to be reasonable from the conclusion of BORKMAN [16]. According to him the path length parameter can be correlated with the positions of X and Y atoms in the periodic chart. He found that the r values for the molecules within a group are constant. In our case the X atoms namely C, Si and Ge are all in the same column of the periodic chart. The path length values (r) 0.88 and 0.83 Å calculated for $SiCl_3$ and $GeCl_3$ are nearly the same and the value 0.93 Å for CCl_3 only slightly deviates from the other two values.

*

One of the authors (L. J.) is grateful to the Council of Scientific and Industrial Research, Government of India, New Delhi, for financial assistance in the form of a Junior Research Fellowship award.

REFERENCES

[1] ANDREWS, L.: J. Chem. Phys. **48,** 972 (1968)
[2] JACOX, M. E., MILLIGAN, D. E.: J. Chem. Phys., **49,** 3130 (1968)
[3] GUILLORY, W. A., SMITH, C. E.: J. Chem. Phys., **53,** 1661 (1970)
[4] DEWAMES, R. E., WOLFRAM, T.: J. Chem. Phys., **40,** 853 (1964)
[5] BASS, C. D., LYNDS, L., WOLFRAM, T., DEWAMES, R. E.: J. Chem. Phys., **40,** 3611 (1964)
[6] WOLFRAM, T., BASS, C. D., DEWAMES, R. E., LYNDS, L.: Bull. Chem. Soc. Japan **39,** 201—207 (1966)
[7] MILLIGAN, D. E., JACOX, M. E.: J. Chem. Phys., **48,** 2265 (1968)
[8] ANDREWS, L., CARVER, T. G.: J. Chem. Phys., **49,** 896 (1968)
[9] RAMASWAMY, K., GANESAN, K.: Acta Chim. (Budapest) **81,** 71 (1974)
[10] CYVIN, S. J.: Acta Chem. Scand., **13,** 2135 (1959)
[11] RAMASWAMY, K., SATHIANANDAN, K., CLEVELAND, F. F.: J. Molecular Spectrosc., **9,** 110 (1962)
[12] MEAL, J. H., POLO, S. R.: J. Chem. Phys., **24,** 1119 (1956)
[13] WILSON, E. B. JR., HOWARD, J. B.: J. Chem. Phys., **4,** 260 (1936)
[14] NIELSEN, H. H.: Rev. Mod. Phys., **23,** 90 (1951)
[15] OKA, T., MORINO, Y.: J. Molecular Spectrosc., **6,** 472 (1961)
[16] BORKMAN, R. F.: J. Chem. Phys., **51,** 5596 (1969)
[17] TAYLOR, H. J., GLASSTONE, S.: A treatise on Physical Chemistry. D. Van Nostrand Company, New York 1942
[18] PITZER, K. S.: Quantum Chemistry, Prentice Hall, p. 457 (1954)
[19] RUOFF, A., BURGER, H., BIEDERMANN, S.: Spectrochim. Acta., **27A,** 1377—1380 (1971)
[20] DUNCAN, J. L., MILLS, I. M.: Spectrochim. Acta, **20,** 1089 (1964)
[21] WELSH, H. L., CRAWFORD, M. F., SCOTT, G. D.: J. Chem. Phys., **16,** 97 (1948)
[22] MORINO, Y., NAKAMURA, Y., IIJIMA, T.: J. Chem. Phys., **32,** 643 (1960)
[23] DAVIDSON, N., SULLIVAN, J. H.: J. Chem. Phys., **17,** 176 (1949)
[24] HASEGAWA, M., KIMURA, M., MORINO, Y.: J. Chem. Soc. Japan. **67,** 93 (1946)
[25] HAUN, R. R., HARKINS, W. D.: J. Amer. Chem. Soc., **54,** 3917 (1932)
[26] MOCKLER, R. C., BAILEY, J. H., GORDY, W.: J. Chem. Phys., **21,** 1710 (1953)
[27] MILLIGAN, D. E., JACOX, M. E.: J. Chem. Phys., **49,** 1938 (1968)
[28] VENKATESWARLU, P., MOCKLER, R. C., GORDY, W.: J. Chem. Phys., **21,** 1713 (1953)
[29] FREEMAN, D. E., RHEE, K. H., WILSON, M. K.: J. Chem. Phys. **39,** 2908 (1963)
[30] CYVIN, S. J.: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **23,** 402 (1960)
[31] DE ALTI, G., GALASSO, V., COSTA, G.: Spectrochim. Acta, **21,** 649 (1965)
[32] KRISHNAPILLAI, M. G., PERUMAL, A.: Bull. Soc. Chem. Belg., **73,** 641 (1964)
[33] MULLER, A., KREBS, B., FADINI, A., GLEMSER, O., CYVIN, S. J., BRUNVOLL, J., CYVIN, B. N., ELVEBREDD, I., HAGEN, G., VIZI, B.: Z. Naturforsch., **23a,** 1656—1660 (1968)
[34] BURGER, H., RUOFF, A.: Spectrochim. Acta, **24A,** 1863 (1967)

K. RAMASWAMY
L. JAYARAMAN
Annamalai University, Annamalainagar (P. O.), Tamil Nadu, S. India.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 93—96 (1974)

PREPARATION OF 4-β-RUTINOSYLOXYDEOXYBENZOINS AND THEIR CONVERSION TO 7-β-RUTINOSYLOXYISOFLAVONES

A. LÉVAI and R. BOGNÁR

(Institute of Organic Chemistry, Kossuth Lajos University, Debrecen)

Received July 16, 1973

The reactions of 2,4-dihydroxydeoxybenzoin and 2,4-dihydroxy-4'-methoxydeoxybenzoin with α-acetobromo-rutinose gave the corresponding 4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-deoxybenzoins; ring closure and subsequent saponification of these products yielded 7-β-rutinosyloxyisoflavones.

In earlier communications dealing with the synthesis of deoxybenzoin glycosides and their chemical reactions, we have reported the preparation of 2-hydroxy-4-β-D-glucosyloxy- [1] and 2-hydroxy-4-β-cellobiosyloxydeoxybenzoins [2] and their conversions to isoflavone glycosides. In the course of these investigations the selective glycosylation of 2,4-dihydroxydeoxybenzoins has been achieved and the cyclization reaction with ethyl orthoformate in pyridine solution in the presence of piperidine catalyst, introduced by VENKATARAMAN [3] for the synthesis of the aglycones, has been extended to the synthesis of glycosides.

In the present communication we report the preparation of derivatives containing rutinose (6-O-α-L-ramnosyl-D-glucose) as the sugar component.

Under conditions similar to those used for the preparation of 2-hydroxy-4-(tetra-O-acetyl-β-D-glucosyloxy)-deoxybenzoin [1, 4] and 2-hydroxy-4-(hepta-O-acetyl-β-cellobiosyloxy)-deoxybenzoin [2], now 2,4-dihydroxy deoxybenzoin (**I**) and 2,4-dihydroxy-4'-methoxydeoxybenzoin (**II**) have been allowed to react with α-aceto-bromorutinose* in acetone solution in the presence of potassium hydroxide to obtain 2-hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-deoxybenzoin (**III**) and 2-hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxydeoxybenzoin (**IV**), respectively.

7-(Hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-isoflavone (**VII**) and 7-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxyisoflavone (**VIII**) were prepared in two different ways, *i.e.*, by the ring closure of **III** and **IV** with ethyl orthoformate in pyridine solution, in the presence of piperidine catalyst, and on the other hand, by the glycosylation of 7-hydroxyisoflavone (**V**) and 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone (**VI**). The products prepared in the two different ways proved to be identical in every respect. The acetates **VII** and **VIII** were saponified in abs. methanol

* α-Acetobromorutinose was prepared from α-aceto-chlororutinose, obtained from rutin acetate by splitting with 1,1-dichlorodimethyl ether according to BOGNÁR *et al.* [5].

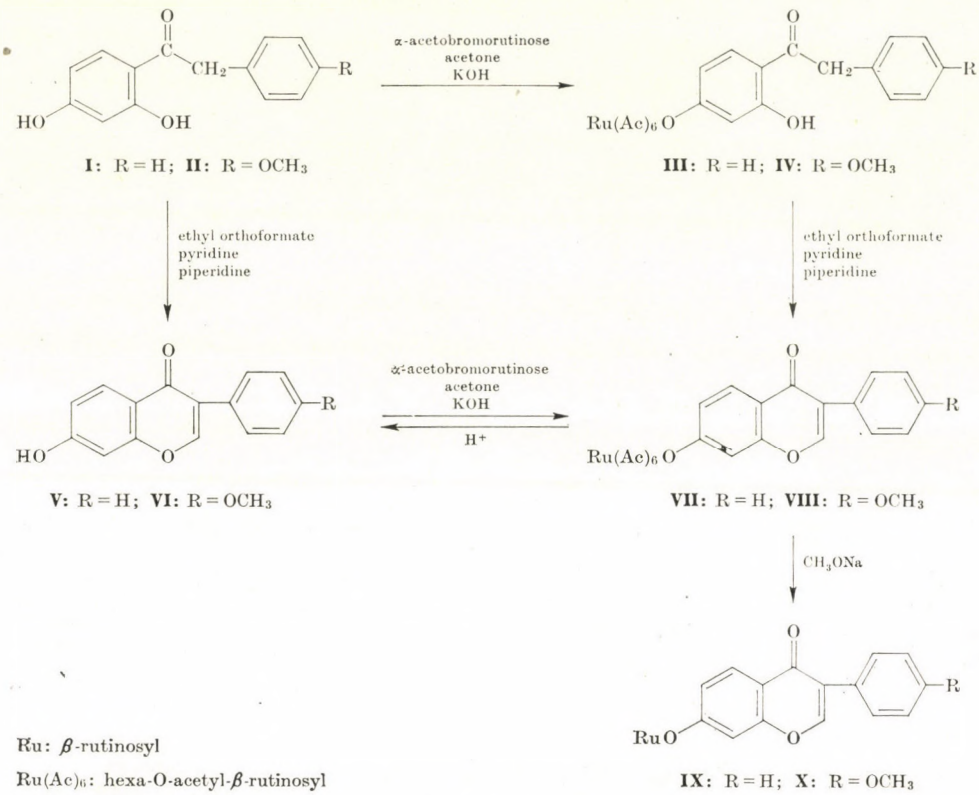


Fig. 1

solution with sodium methoxide to yield 7-β-rutinosyloxyisoflavone (**IX**) and 7-β-rutinosyloxy-4'-methoxyisoflavone (**X**), respectively. **VII** and **VIII**, synthesized by the ring closure of **III** and **IV**, gave 7-hydroxyisoflavone (**V**) and 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone (**VI**) on acid hydrolysis. This also proves the isoflavone structure of the cyclized products.

It should be mentioned in connection with the isoflavone rutinosides described above that in *Baptista* species a glycoside of 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone was detected by chromatography, the sugar component of which was built up from glucose and ramnose [6]. However, as physical constants and other data were not available, this compound could not yet be compared with the substance (**X**), synthesized by us.

Our investigations carried out so far on the preparation of 7-glucosyloxyisoflavones from 2-hydroxy-4-glucosyloxydeoxybenzoins show that the applicability of the process is not influenced substantially by the structure of the sugar component. The ring closure of the glucosides [1], cellobiosides [2] and rutinosides can be achieved under the same conditions and with nearly identical results [7].

Experimental

M. P.'s are uncorrected.

Ultraviolet spectra were recorded with an UNICAM SP 800 spectrophotometer in ethanol solution.

2-Hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-deoxybenzoin (III)

2,4-Dihydroxydeoxybenzoin (**I**) (1 g) was dissolved in acetone (30 ml) and α-acetobromorutinose (3 g) and 10% KOH solution (2.5 ml) were added. The mixture was shaken for 24 hrs at room temperature, then poured into water, and the solution was neutralized with 10% acetic acid. The oily substance which separated was crystallized from methanol to obtain 0.5 g (14.7%) of **III** as a white, crystalline product; m. p. 153—154 °C; $[\alpha]_D$ −24.5° (in chloroform, $c = 0.5$); λ_{max} (nm) (log ε) = 216 (4.28), 270 (4.16), 318 (3.78).

$C_{38}H_{44}O_{18}$ (788.73). Calcd.: C 57.86; H 5.58; Ac 32.7. Found: C 57.40; H 5.70; Ac 33.4%.

2-Hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxydeoxybenzoin (IV)

Under the conditions used for the preparation of **III**, 1 g of **II** gave 0.9 g (28%) of **IV**, as a white crystalline substance, m. p. 205—206 °C; $[\alpha]_D$ −27.0° (in chloroform, $c = 0.5$; λ_{max} (nm) (log ε) = 218 (4.35), 270 (4.17), 318 (3.75).

$C_{39}H_{46}O_{19}$ (818.76). Calcd.: C 57.21; H 5.62; Ac 31.5. Found: C 57.30; H 5.63; Ac 30.4%.

7-(Hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-isoflavone (VII)

(a) 2-Hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-deoxybenzoin (**III**) (0.5 g) was refluxed for 24 hrs in a mixture of abs.pyridine (7 ml), ethyl orthoformate (5 ml) and piperidine (5 drops). After cooling, the reaction mixture was poured on ice. The product which separated was crystallized from 80% methanol to obtain 0.2 g (40%) of **VII**, m. p. 123—125 °C; $[\alpha]_D$ −37.2° (in chloroform, $c = 0.5$).

(b) 7-Hydroxyisoflavone (**V**) (1 g) and α-acetobromorutinose (3 g) were dissolved in acetone (30 ml), and 10% KOH solution (2.5 ml) was added. The mixture was shaken for 24 hrs at room temperature; the reaction mixture was then poured into water, and the solution was neutralized with 10% acetic acid. The product which separated was crystallized from 80% methanol to obtain 0.8 g (24%) of a white crystalline substance, m. p. 123—125 °C; $[\alpha]_D$ −38.3° (in chloroform, $c = 0.4$); λ_{max} (nm) (log ε) = 252 (4.41), 305 (3.90).

$C_{39}H_{42}O_{18}$ (798.73). Calcd.: C 58.64; H 5.26; Ac 32.3. Found: 58.43; H 5.22; Ac 32.1%.

7-(Hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxyisoflavone (VIII)

The conditions used for the preparation of **VII** were employed.

(a) From 0.7 g of 2-hydroxy-4-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxydeoxybenzoin (**IV**), 0.3 g (42%) of **VIII** was obtained, m. p. 126—128 °C; $[\alpha]_D$ −36.0° (in chloroform, $c = 0.5$).

(b) 1 g of 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone (**VI**) gave 0.9 g (29%) of **VIII** as white crystals, m. p. 126—128 °C; $[\alpha]_D$ −35.1° (in chloroform, $c = 0.65$); λ_{max} (nm) (log ε) = 260 (4.42), 306 (3.83).

$C_{40}H_{44}O_{19}$ (828.75). Calcd.: C 57.97; H 5.31; Ac 30.4. Found: C 58.01; H 5.49; Ac 30.8%.

The mixture of the products prepared according to *(a)* and *(b)* gave no depression in mixed m. p. determination.

7-β-Rutinosyloxyisoflavone (IX)

7-(Hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-isoflavone (**VII**) (0.4 g) was refluxed with 0.1 *M* sodium methoxide solution (5 ml) for 1 hr. After cooling, the solution was acidified with 10% acetic acid to pH 5. The product which separated was crystallized by precipitation from methanol with ether to obtain 0.15 g (55.5%) of **IX**, m. p. 153—155 °C, $[\alpha]_D$ −67.1° (in pyridine, $c = 0.3$); λ_{max} (nm) (log ε) = 250 (4.30), 306 (3.89).

$C_{27}H_{30}O_{12}$ (546.51). Calcd.: C 59.34; H 5.49. Found: C 59.12; H 5.63%.

7-β-Rutinosyloxy-4'-methoxyisoflavone (X)

Under the conditions used for the preparation of **IX**, 0.5 g of 7-(hexa-O-acetyl-β-rutinosyloxy)-4'-methoxyisoflavone (**VIII**) gave 0.2 g (58%) of **X** as white crystals, m. p. 160—162 °C; $[\alpha]_D$ −86.6° (in pyridine, $c = 0.3$); λ_{max} (nm) (log ε) = 262 (4.38), 306 (3.84).

$C_{28}H_{32}O_{13} \cdot H_2O$ (594.55). Calcd.: C 56.56; H 5.72; Found: C 56.36; H 5.78%.

Acid hydrolysis of VII and VIII

100 mg of **VII** and **VIII**, respectively, prepared by process *(a)*, was refluxed for 3 hrs in a mixture of methanol (10 ml) and 2 *N* H_2SO_4 (5 ml). From **VII**, 7-hydroxyisoflavone (**V**), m. p. 210 °C (lit. [3] m. p. 210 °C), and from **VIII** 7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone (**VI**), m. p. 255—257 °C (lit. [8] m. p. 257 °C) was obtained.

*

The authors' thanks are due to Dr. É. R.-DÁVID for recording the spectra, and to the co-workers of the analytical laboratory for the microanalyses. We thank Mrs. HAJNAL for her valuable assistance in the experimental work.

This research was supported by the Hungarian Academy of Sciences, which help is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] BOGNÁR, R., LÉVAI, A.: Magyar Kém. Foly. **79,** 169 (1973); Acta Chim. (Budapest) **77,** 435 (1973)
[2] LÉVAI, A., BOGNÁR, R.: Magyar Kém. Foly. **79,** 182 (1973); Acta Chim. (Budapest) **79,** 191 (1973)
[3] SATHE, V. R., VENKATARAMAN, K.: Current Sci. **18,** 373 (1949)
[4] ZEMPLÉN, G., FARKAS, L., BIEN, A.: Ber. **77,** 452 (1944)
[5] BOGNÁR, R., SZABÓ, I. F., FARKAS, I., GROSS, H.: Carbohydr. Res. **5,** 241 (1967)
[6] MARKHAM, K. R., MABRY, T. J., SWIFT, W. T.: Phytochemistry **9,** 2359 (1970)
[7] LÉVAI, A., BOGNÁR, R.: Kém. Közlemények (In press)
[8] WESSELY, F., KORNFELD, L., LECHNER, F.: Ber. **66,** 685 (1933)

Albert LÉVAI
Rezső BOGNÁR
4010 Debrecen, Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 97—101 (1974)

IMINOETHER ENAMINE TAUTOMERISM

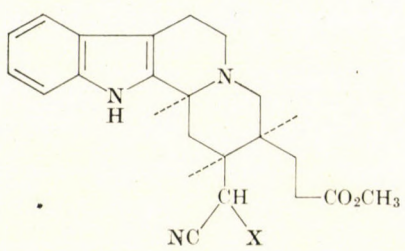
L. Tőke, G. Blaskó, L. Szabó, G. Tóth and Cs. Szántay

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 28, 1973

The tautomerization of iminoether bases to the enamine forms and the position of the tautomeric equilibria as a function of the temperature and solvent were observed and studied.

During investigations aiming at the synthesis of indole alkaloids having alloyohimbane skeleton, the intermediate **1a** was prepared [1].



1

	X
a	—CN
b	—C(=NH)—OCH$_3$
c	—C(=NH)—OCH$_2$CH$_3$
d	—CO$_2$CH$_3$
e	—CONH$_2$

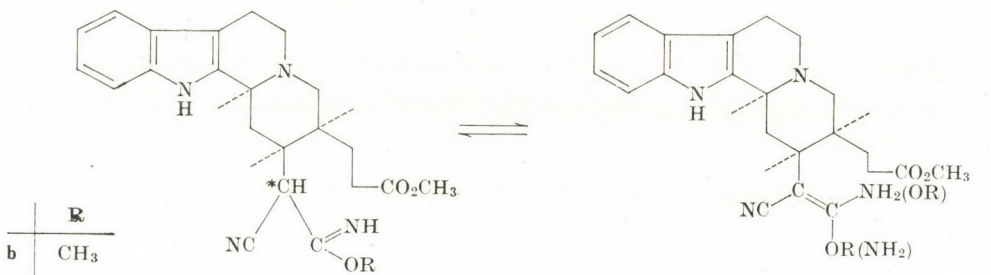
On treating **1a** in dry methanol in the presence of a base (sodium methoxide, sodium acetate, etc.), the iminoether **1b** was produced as colourless crystals. The iminoether **1c** was obtained from ethanolic solution in a similar manner.

The iminoether bases **1b** and **1c** are surprisingly stable compounds, very likely owing to the presence of the neighbouring ester group. They are poorly soluble in organic solvents, give a molecular peak and a fragmentation pattern characteristic of the iminoether function in mass spectrometry, and they can be stored for a long time in vacuum.

Treatment of **1b** with water in an indifferent solvent gave the ester **1d**; with methanolic hydrochloric acid the acid amide **1e** was obtained. The iminoether **1b** easily alkylates carboxylic acids in DMF, with acid catalysis, even at room temperature, when it is converted into **1e** [1]. The alkylating power of iminoethers is known in the literature [2].

Tautomerism of 1b and 1c

IR, UV and NMR spectra have shown that in solutions of **1b** and **1c** the tautomeric enamine forms are also present. The existence of a tautomeric equilibrium between the iminoether and enamine forms has not yet been observed in the literature [3].



In the IR spectrum of the solution of **1b** in DMSO conjugated C≡N (2190 cm^{-1}), NH_{def} (1630—1660 cm^{-1}) and C=C (1600 cm^{-1}) frequencies appear as new absorptions as compared with the spectrum obtained in KBr. The IR spectrum of **1c** has nearly the same character as that of **1b**.

In the UV difference spectra [4] of a solution of **1b** in methanol the enamine chromophore can also be seen (253 nm, $\varepsilon = 6630$). On the effect of acid this absorption disappears and the one at 226 nm ($\varepsilon = 7200$) enhances.

The NMR spectra of the compounds give additional information. On the basis of these data it is possible to estimate not only the relative amounts of the tautomeric imino and enamine forms,* but it can be clearly seen that there are two imino (i_1, i_2) and two enamine forms (e_1, e_2) in mobile equilibrium due to the asymmetric center at the μ-C-atom and to the E and Z geometry of the double bond in the enamine forms.

According to the data in Table I, there are about 55% iminoether and 45% enamine in a DMF-d_7 solution of **1b** at 37 °C, and the ratio between the diastereomeric imine forms ($i_2 : i_1$) is 1 : 1.75, the ratio of the isomer enamine forms ($e_2 : e_1$) being 1 : 2.

* Following our preliminary communication [3] on the iminoether enamine tautomerism, Prof. H. AHLBRECHT (West Germany) kindly drew our attention to his at that time unpublished work [6] relating to imine enamine tautomerism, and to the assignments of the NH and C=NH proton peaks in the NMR spectra. Further studies on our part initiated by these comments have shown that the spectral assignments for the two functional groups must be contrary to those given by us earlier, so that the ratio of the tautomers should be altered as given in the present paper.

Table I

NMR spectrum of **1b** *(in* δ*) (DMF-*d_7*, 37 °C)*

Indole-NH	= NH	Aromatic protons	NH_2
10.83 s (0.45)*$e_1 + e_2$	7.68 broad (0.20)i_2	6.94—7.57	6.50 s (0.30)e_2
10.98 s (0.35)i_1	8.85 broad (0.35)i_1	m (4.0)	6.68 s (0.60)e_1
11.12 s (0.20)i_2			

μ-H	OCH_3	OCH_3	CO_2CH_3
4.08 4.12 (0.55)$i_1 + i_2$	3.90 s 3.93 s (1.40)$e_1 + e_2$	3.80 s 3.83 s (1.60)$i_1 + i_2$	3.65 s 3.67 s (3.0)

* The sign intensities (in parentheses) are given in proton units.

In the DMSO-d_6 solution of **1b** 35% iminoether and 65% enamine tautomers are present. The ratio of the $i_2 : i_1$ forms is 1 : 6, and that of $e_2 : e_1$ is 1 : 1.6 (see Table II).

Table II

NMR spectrum of **1b**
(DMSO-d_6, 37 °C, δ)

Indole-NH	= NH	Aromatic pr.	NH_2
10.73 s	8.25 broad (0.05)i_2	6.85—7.45 m	6.40 s (0.50)e_2
10.74 s (1.0)	8.75 broad (0.30)i_1	(4.0)	6.53 s (0.80)e_1
10.90 s			

μ-H	OCH_3	OCH_3	CO_2CH_3
4.05 $i_1 + i_2$	3.57 s (1.95)$e_1 + e_2$	3.75 s (1.05)$i_1 + i_2$	3.43 s (3.0)

The ratio of the tautomers is also slightly influenced by the alkyl group in the iminoether function. Table III shows that in a DMSO solution of **1c** 30% iminoether ($i_2 : i_1 = 1 : 5$) and 70% enamine ($e_2 : e_1 = 1 : 5$) can be found.

The data showing the temperature dependence of the tautomeric equilibria in a solution of **1b** are collected in Table IV.

Table III

NMR spectrum of **1c**
(DMSO-d_6, 37 °C), δ

Indole-NH	= NH	Aromatic pr.	NH_2
10.60 s 10.65 s (1.0) 10.80 s	7.80 broad 0.05 i_2 8.60 broad 0.25 i_1	6.8—7.4 m (4.0)	6.30 s (0.40)e_2 6.41 s (1.00)e_1

$O—CH_2—(CH_3)$	OCH_3	$—(O—CH_2)—CH_3$
4.2—3.75 m	3.48 s	1.25—0.95 m

Table IV

Temperature dependence of the imine enamine tautomeric equilibria in a solution of **1b**

DMF-d_7	Intensity of methoxyl protons		Concentration at equilibrium	
Temperature, °C	of enamine forms	of imine forms	of enamine	of imine
37	1.40	1.60	45%	55%
70	1.05	1.95	35%	65%
120	0.75	2.25	25%	75%
150	0.60	2.40	20%	80%
DMSO-d_6				
37	1.95	1.05	65%	35%
140	0.75	2.25	25%	75%

One can see that the equilibria are also shifted by the change of the temperature; at higher temperatures the imino tautomers predominate in DMF-d_7 solution, at 150 °C 80% of the compound **1b** being present in imino forms. The effect of temperature on the equilibria in DMSO-d_6 solution is similar to that in DMF-d_7.

The signals of the methoxyl protons in the enamine forms e_1 and e_2 of **1b** (δ 3.90 and 3.93) coalesce at 120 °C in DMF-d_7, so the free enthalpy of activation [5] for the rotation around the enamine double bond is 21.6 kcal/mol.

Experimental

The infrared and ultraviolet spectra were recorded with Perkin-Elmer 221, UR-10 and Unicam SP 700 spectrometers. NMR spectra were obtained on Perkin-Elmer R 12 and Varian A-60 instruments, and are given in δ units downfield from internal tetramethylsilane. Mass spectra were recorded at 70 eV on an AEI-MS-902 double focussing instrument using direct insertion probe at 120—150 °C. High-resolution mass measurements are accurate to within 2 ppm.

Preparation and spectroscopic data of the compounds 1b and 1c

Methyl cyano-3β-(2-methoxycarbonylethyl)-1,3,4,7,12,12b,α-hexahydro-2H,6H-indolo[2,3-a]quinolizin-2β-ylacetimidate (**1b**)

The dinitrile **1a** (2 g; 5.35 mmol) was dissolved in dry methanol (30 ml) and after the addition of 0.10 g (1.85 mmol) of sodium methoxide, the solution was refluxed under nitrogen for 1 hr. (TLC, benzene methanol 8 : 2, R_f **1a** > **1b**). The resulting crystals were filtered off and washed with methanol (21 ml) to obtain 2 g (91.4%) of analytically pure **1b**, m. p. 214—217 °C. The material is almost insoluble in common solvents (dioxan, pyridine, DMSO); it should be stored in vacuum or in a sealed tube.

$C_{23}H_{28}N_4O_3$. Calcd.: C 67.62; H. 6.91; N 13.71. Found: C 67.59; H 7.02; N 13.56%.

IR (KBr) :3355 (indole-NH); 3295 (NH); 2835, 2810, 2770 (Bohlmann bands); 2250 (C≡N); 1720 (CO_2CH_3); 1670 cm^{-1} (C=NH).

IR (DMSO):2190 (C≡N);1740 (CO_2CH_3); 1675 (C=N); 1660—1630 (NH_{def}); 1600 cm^{-1} (C=C).

UV (MeOH): 253 nm (ε 6630), 226 (ε 7200).

NMR (DMF-d_7 and DMSO-d_6): See Tables I and II.

Mass spectrum (70 eV) m/e (rel. intensity): 408 (18, M^+), 407 (5), 393 (15), 375 (15), 311 (100), 309 (50), 223 (30), 221 (29), 184 (19), 169 (65), 156 (40).

Ethyl cyano-3β-(2-methoxycarbonylethyl)-1,3,4,7,12,12b,α-hexahydro-2H,6H-indolo[2,3-a]quinolizin-2β-ylacetimidate (**1c**)

1c was obtained under the same conditions described above, m. p. 203—205 °C.

IR (KBr): 3500—3100 (NH); 2780, 2820 (Bohlmann bands); 2250 (C≡N); 1735 (CO_2CH_3); 1660 cm^{-1} (C=N).

IR (DMSO): 2190 (C≡N); 1735 (CO_2CH_3); 1665—1580 cm^{-1} (C=C and C=N).

NMR (DMSO): See Table III.

REFERENCES

[1] Tőke, L., Gombos, Zs., Blaskó, G., Honty, K., Szabó, L., Tamás, J., Szántay, Cs.: J. Org. Chem. **38,** 2501 (1973)
[2] Kantlehner, W., Funke, B.: Chem. Ber. **104,** 3711 (1971)
[3] Tőke, L., Blaskó, G., Szabó, L., Szántay, Cs.: Tetrahedron Letters **1972,** 2459
[4] Baldwin, S.: J. Org. Chem. **26,** 3288 (1961)
[5] Gutovsky, H., Holm, C.: J. Chem. Phys. **25,** 1228 (1956)
[6] Ahlbrecht, H., Vonderheid, C.: Chem. Ber. **106,** 2009 (1973)

László Tőke, Gábor Blaskó, Csaba Szántay — Institute of Organic Chemistry, Technical University, 1111 Budapest, Gellért tér 4, Hungary.

Gábor Tóth; — Research Institute for Pharmaceutical Chemistry, 1117 Budapest, Szabadságharcosok útja 47–49. Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (1), pp. 103—126 (1974)

OPTIMIZATION OF A STEPWISE REALIZATION OF HEAT TURNOVER IN DISTILLATION

Zs. Fonyó and P. Földes

(Institute of Chemical Unit Operations, Polytechnical University of Budapest)

Received May 8, 1973

A general computation method is proposed for the optimization of stepped heat-turnover distillation (SHD). An SHD realized at the so-called 'variable operating costs' enables savings from 20 to 25 per cent to be made under certain circumstances, taking a conventional scheme of technology as the reference. The effects of the variations in the several operational characteristics upon optimum design are discussed.

The thermodynamic efficiency of a distillation process can be improved by the application of stepped cascades [1, 2]. The stepwise addition and removal of heat can be realized with the help of intermediate heat-exchangers, reboilers, and condensers. The higher the number of the intermediate heat-turnover steps realized along the length of the column, the more the reversibility of the column and, together with this, the energy required for the operation of the distillation process will decrease. At the same time, stepwise heat turnover will lower the efficiency of separation or, if there is a set task of separation, it will increase capital investment costs. In a previous paper [3] we have presented a detailed analysis of the theoretical considerations relevant to stepped cascades.

During process design the designer's task is to establish the number and location of intermediate heat-exchangers on the basis of optimum economics. In the present paper our aim is to suggest a general procedure of calculation for the optimization of the distillation of binary and multicomponent mixtures by a stepwise heat turnover (SHD). The algorithm conceived for the computation of the separation of binary and pseudo-binary mixtures as well as the results from analyses by computer, will be presented here.

Tasks and terms of reference

The considerations here to be presented have general validity, thus can be utilized for the separation both of binary and multicomponent mixtures. However, in order to give general directives we need a distillation model suitable for a general handling, a model which requires the selection of key components in the case of multicomponent mixtures (in the reversible case the

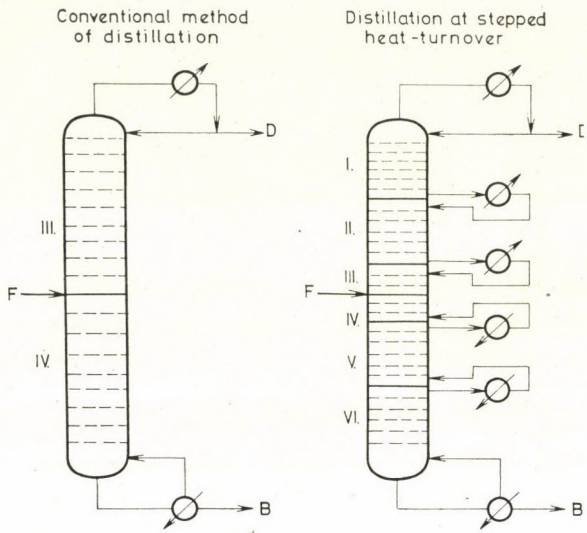


Fig. 1a

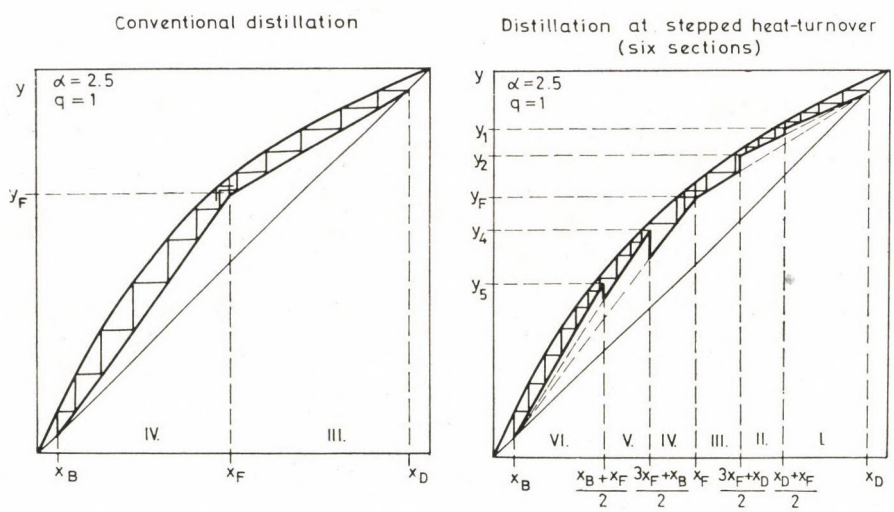


Fig. 1b

lightest and the heaviest components are to be regarded as the key components [4]). Thus, though pseudo-binary mixtures are concerned in the course of any given design work on a distillation plant anyone of the exact multicomponent iteration methods can be built in into our computation program.

In Figure 1 the diagram of conventional, and a six-section stepwise heat turnover, distillation column respectively is shown with the symbols, introduced by McCABE, and THIELE. With a fixed separation task in mind, the

stepwise realization of heat turnover will augment the theoretical number of plates and this means higher capital outlay. The cost of heat exchangers for stepwise heat turnover or for industrial processes, when heat transport media at proportionally varying temperatures are used, is invariable (heat differences are constant). If a cooling fluid or a heat transport medium of unique temperature is used (heat differences increase), then heat-exchanger costs will be slightly lower, compared to those of conventional technological schemes. However, this affords but an insignificant economy in comparison with the increase of the capital investment costs of the column.

In Figure 2 the 'ideal' [17, 18] and the SHD cascade vapour streams of a conventional column are shown along the height of the column. If in the

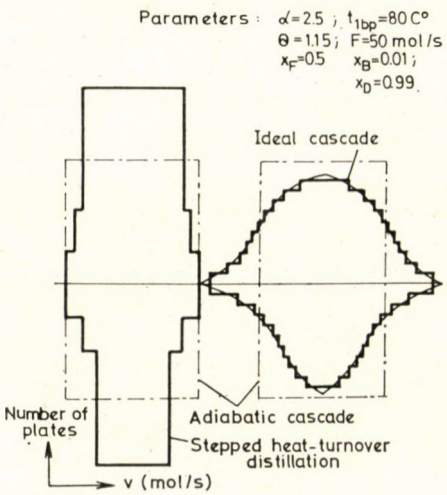


Fig. 2

intermediary condensers the temperatures of the cooling media used are serially higher in proportion to the temperature levels of the several heat exchangers (and thus they are less expensive), and if in the intermediary reboilers the temperatures of the heating media there used are serially lower in proportion to the temperature levels of the several heat exchangers (and thus they are less expensive), the operation costs of the stepped cascades will be less than those in a conventional technological scheme. However, if but one cooling medium and one heating medium is used, no advantage derives from the smaller material streams from each step to the other in the column: operational costs will stay the same.

For the sake of generalization, in the evolving of the calculation method we allowed the following simplifications, *viz.*

— that the correlation of equilibrium in ideal mixtures

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \tag{1}$$

is valid;

— that molar overflow and molar evaporation within the several heat-turnover sections are constant;

— that in each heat-turnover step reflux — respectively reboil — ratios are multiples, by the same constant, of the actual minimum values, *i.e.*, $R_{act.} = \Theta R_{min.}$;

— that the correlation according to MELPOLDER and HEADINGTON [5], between relative volatility and the normal boiling points of the (key) components

$$t_{2\,bp} = -\frac{T \lg \alpha}{(3.99 + 0.001939\, T)} + t_{1\,bp} \tag{2}$$

is valid. Equation (2) is a variant, based upon accurate vapour pressure data of the correlation suggested by EDGEWORTH-JOHNSTONE [6], which can be deduced from Trouton's rule and the Clapeyron-equation;

— that there is linearity between the temperature course of the boiling points of the two key components and the concentration;

— that the heat of evaporation at the boiling point of the pure components can be calculated from their boiling points according to KISTIAKOWSKY [7]:

$$\lambda_{bp} = (8.75 + 4.574 \lg T_{bp})\, T_{bp} \cdot 10^3; \tag{3}$$

— that the heat of evaporation of the boiling mixtures can be calculated according to the linear mixing rule thus

$$\lambda_m = x\, \lambda_{1bp} + (1 - x)\, \lambda_{2bp}; \tag{4}$$

— that feed is satured liquid.

In the course of the concrete calculation of actual cases these assumptions and simplifications do not constitute any restrictions. These simplifications are rendered permissible by the fact that the boiling points of the key components unequivocally determine the entropy production of the heat transports.

In industrial environment the insertion of several intermediate heat exchangers into the production stream can be carried out without causing significant disturbance. Our computer program involves six sections, *i.e.*, four intermediary heat turnover steps. Need for a higher number of sections should not arise but in very special cases; then the system becomes too involved. In principle, however, our program can be extended to any required number of steps.

The location of the intermediary heat turnovers we selected so that concentration differences created within the column, and the consequent requirement for operational energy should be as low as possible. For a case of six sections the heat-turnover concentration figures are given in the second row of Table I.

Calculation of capital investment costs

Rectification column

The theoretical number of plates for the several sections of the rectification column we calculated according to the Underwood-equation [8]. For the enrichment section

$$N_R = \frac{\ln \left[\dfrac{\dfrac{\alpha_1 x_F}{\alpha_1 - \Phi_1} + \dfrac{\alpha_2 (1 - x_F)}{\alpha_2 - \Phi_1}}{\dfrac{\alpha_1 x_F}{\alpha_1 - \Phi_2} + \dfrac{\alpha_2 (1 - x_F)}{\alpha_2 - \Phi_2}} \right]}{\ln \dfrac{\Phi_2}{\Phi_1}} \tag{5}$$

where the values Φ_1 and Φ_2 are the radices of the following second order equation

$$\frac{V}{D} \Phi^2 + \left(- \frac{V}{D} \alpha_2 - \frac{V}{D} \alpha_1 + \alpha_1 x_D + \alpha_2 - \alpha_2 x_D \right) \Phi + \\ + \left(\frac{V}{D} \alpha_1 \alpha_2 - \alpha_2 \alpha_1 \right) = 0 . \tag{6}$$

For the stripping section

$$N_S = \frac{\ln \left[\dfrac{\dfrac{\alpha_1 x_F}{\alpha_1 - \xi_2} + \dfrac{\alpha_2 (1 - x_F)}{\alpha_2 - \xi_2}}{\dfrac{\alpha_1 x_F}{\alpha_1 - \xi_1} + \dfrac{\alpha_2 (1 - x_F)}{\alpha_2 - \xi_1}} \right]}{\ln \dfrac{\xi_2}{\xi_1}} \tag{7}$$

where the values ξ_1 and ξ_2 are the radices of the following second order equation

$$- \frac{V_s}{B} \xi^2 + \left(\frac{V_s}{B} + \frac{V_s}{B} \alpha_1 + \alpha_1 x_B + \alpha_2 - \alpha_2 x_B \right) \xi + \left(- \alpha_2 \alpha_1 - \frac{V_s}{B} \alpha_1 \alpha_2 \right) = 0 . \tag{8}$$

Acta Chim. (Budapest) 81, 1974

Table I

Characteristics of the several sections

Current number of the sections	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Concentration values relevant to heat turnover	x_D	$\frac{x_D + x_F}{2}$	$\frac{x_D + 3x_F}{4}$	$\frac{x_B + 3x_F}{4}$	$\frac{x_B + x_F}{2}$	x_B
Minimum reflux ratio I—II—III / Minimum reboil ratio IV—V—VI	$\frac{2x_D - 2y_1}{2y_1 - x_F - x_D}$	$\frac{4x_D - 4y_2}{4y_2 - x_D - 3x_F}$	$\frac{x_D - y_F}{y_F - x_F}$	$\frac{x_F - x_B}{y_F - x_F}$	$\frac{3x_F - 3x_B}{4y_4 - 3x_F - x_B}$	$\frac{x_F - x_B}{2y_3 - x_B - x_F}$
Heat to be turned over in the case of six sections	$(V^{I})\lambda_e$	$(V^{II} - V^{I})\lambda_e$	$(V^{III} - V^{II})\lambda_e$	$(V_s^{IV} - V_s^{V})\lambda_e$	$(V_s^{V} - V_s^{VI})\lambda_e$	$(V_s^{VI})\lambda_e$

To the different operation lines different values of Φ and ξ correspond. Compared to other approximation methods the advantage of that of UNDERWOOD's consists therein that with it also minimum reflux ratios are easily calculated, further therein that it is suitable for the treatment also of multicomponent mixtures originally [8].

In the just circumscribed case of six sections the minimum reflux ratio, respectively reboiling ratio, for each of them are listed in the third row of Table I.

The investment costs of the sieve trays of the rectification column we calculated according to the following equation

$$C_{R,S} = E_t \cdot e\,(1 - F')\,\varrho \frac{N}{\eta} \frac{V^e}{W} \,. \tag{9}$$

The investment costs of the column shell with a 10 per cent surplus material for the body section joints, we calculated, for each section, on hand of the equation

$$C'_{R,S} = 1.1\, E_k \frac{N}{\eta} Z\, H\, \varrho \sqrt{4\pi \frac{V^e}{W}} \,. \tag{10}$$

In our studies calculation of the distillation column was carried out for perforated (or grid) plates, however, similar correlations have been worked out [9, 10] for the design of other plate constructions.

Heat exchangers

The correlation for mass of material of construction versus heat exchange area we worked out by the extrapolation of the data of commercial heat-exchange apparatus. This correlation, based upon figures available for 'Olajterv'-type heat exchangers [15], is as follows

$$G = 38 A^{0.92} . \tag{11}$$

Thus investment costs for reboilers and condensers are

$$G = 38\, E \left(\frac{V \lambda_m\, 3.6 \cdot 10^3}{K\, (\Delta t)_{\log}} \right)^{0.92} \tag{12}$$

where V = vapour mass actually to be evaporated or condensed, kmole $\cdot$ s^{-1} and $(\Delta t)_{\log}$ = the actual logarithmic temperature difference, °C.

In our calculations, when we compared the variants, we considered the investment cost of the other equipment, *i.e.*, of pre-heaters, pumps, etc., as constant.

Calculation of operating costs

Reboilers

Assuming that heat loss is 10 per cent, that as the heating medium steam of the same cost for each section is used, and that saturated steam is used which heats by its latent heat, the operating cost of the reboilers of the column is

$$C_{p\,\mathrm{reb}} = \frac{1.1\,V_p\,\lambda_m\,E'_{\mathrm{steam}}}{\lambda_{\mathrm{steam}}} \,. \tag{13}$$

In an integrated plant, generally a heating medium at lower temperature (less expensive) than steam is available for reboiler operation. Then the annual operating cost will be

$$C'_{p\,\mathrm{reb}} = 1.1\,V_p\;\lambda_m\,E_{\mathrm{heat}} \,. \tag{14}$$

In our calculations we supposed that there is a linear decrease of cost figures between steam temperatures (t_{steam}) and t_0, a so-called 'depreciation temperature' thus

$$E_{\mathrm{heat}} = \frac{U\,(t_{\mathrm{act}} - t_0)}{t_{\mathrm{steam}} - t_0} \tag{15}$$

where U is the price of one kcal of heat at the temperature of the steam. This approximation was used by NERETNIEKS in his recent communication [11] too.

Condensers

We calculated the operating costs of the condensers of the column with water of always the same cost for each section, thus

$$C_{p\,\mathrm{cond}} = \frac{V_p\;\lambda_m\,E'_W}{(t_{Wf} - t_W)\,10^3} \tag{16}$$

where V_p is the vapour stream to be condensed annually.

In an integrated plant the heat of condensation higher than t_0 set free can be utilized in some other part of the plant, thus there is a saving in operating costs, *i.e.*,

$$-\,C'_{p\,\mathrm{cond}} = V_p\,\lambda_m\,E_{\mathrm{heat}} \,. \tag{17}$$

This value for E_{heat} was calculated also here according to Eq. (15).

The cost of the operation of other apparatus and machinery we kept constant in the comparison of the several variants worked out.

Total costs

(not including permanent surplus)

From the preceding cost factors, the annual total costs of rectification unit composed of i sections are

$$\sum_i C_{\text{total}} = \left(\sum_i C_R + \sum_i C_S + \sum_i C'_R + \sum_i C'_S + \sum_i C_{\text{reb}} + \sum_i C_{\text{cond}}\right)\frac{\mu \cdot \varkappa}{100} + \\ + \sum_i C_{p\,\text{reb}} + \sum_i C_{p\,\text{cond}} \qquad (18)$$

where μ stands for capital depreciation (per cents) and $\varkappa$ for capital investment costs of instrumentation, heat insulation, pipe lines, groundwork and other similar items.

This multi-variable cost function of a rectification plant implicitly contains the number of sections to be optimized, thus the question of an analytical solution does not arise: an analysis by numerical computing is inevitable.

Variants of the computation method involved, block-scheme

We elaborated a computer program in the PL-1 computer language, for the optimization of a distillation at stepped heat turnovers, for a case of six sections. Numerical analysis was carried out on an IBM 360/40 type computer. Figure 3 presents the optimization block-scheme planning that works on the basis of the correlations discussed in what went before.

However, for the preparation of a general planning aid, we calculated the costs of the complete variation of the section number.

Table II contains the input data and their basis values.

The program as elaborated can be used for the calculation of three fundamental variants, *viz.*:

1. Heat turnover at variable operating costs. This is the case of integrated plants (Eqs (14) and (17)) where a broad spectrum of heat transport media both for heating and cooling is available wherefrom to select.

2. Heat turnover at constant operating costs. This is the case of a single plant investment, heat turnover being achieved with one heating and one cooling medium (Eqs (13) and (16)).

3. Heating at constant, cooling at variable operating costs (combination of Variant 1 and Variant 2).

In this case the heating medium (generally steam) has a constant price no matter what its temperature, and the heat removed in the stripping section is disposable at prices that vary according to its temperature (Equations (13) and (17)).

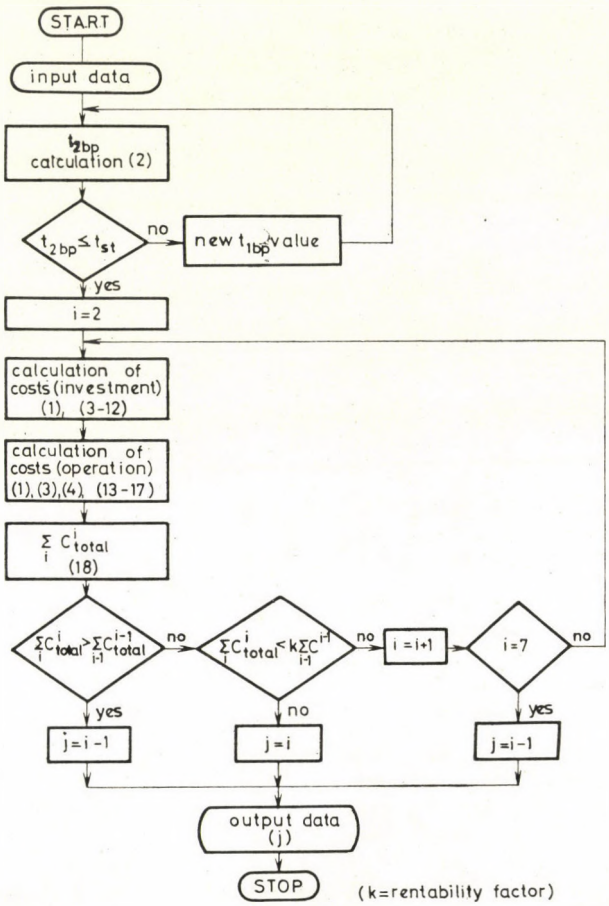


Fig. 3

Significance of the computation method

Stepped heat turnover, as an improvement of the thermodynamic efficiency of distillations, is known [12]. However, better thermodynamic efficiency in itself does offer no advantage, at normal price ratios, in Variant 2, as will be shown later. Design workers, accustomed to an outlook on singular investment objects, generally do not consider realizations of stepwise heat turnovers. Exceptions in this respect are the cryogenic technologies and the production of heavy water.

As far as we know, an optimization method for stepped cascades has been worked out by D. GUPTA and S. RAY [13] for use in heavy water production. This method is, unfortunately, of rather restricted usefulness as it

Table II

Input data and their basis values

$\alpha_1 = 2.5$	$E_{reb} = E_{cond} = 49 \frac{Ft}{kg}$
$\Theta = 1.15$	$t_0 = 60\ °C$
$e = 0.005\ m$	$x_B = 0.01$
$H = 0.5\ m$	$W_R = 1.6 \frac{m}{s}$
$t_{steam} = 185\ °C$	$Z_1 = 0.01\ m$
$E_k = 40 \frac{Ft}{kg}$	$Z_2 = 0.015\ m$
$U = 2.94 \cdot 10^{-4} \frac{Ft}{kcal}$	$\mu = 10$ per cent
$x_D = 0.99$	$E_t = 60 \frac{Ft}{kg}$
$t_{1\,bp} = 80\ °C$	$\Delta t_{log} = 25\ °C$
$F' = 0.3 \frac{m^2}{m^2}$	$E_{steam} = 140 \frac{Ft}{ton}$
$\varkappa = 2$	$x_F = 0.5$
$\lambda_{steam} = 477 \frac{kcal}{kg}$	$W_s = 1.2 \frac{m}{s}$
$F = 0.05 \frac{kmole}{s}$	$K_1 = K_2 = 250 \frac{kcal}{m^2\ h\ °C}$
$\varrho = 7800 \frac{kg}{m^3}$	$\eta = 0.7$

is applicable only for the distillation of water to an enrichment level of 5 per cent HDO, and, since their estimation of investment costs is based on cascade volumes, the results are somewhat vague even within this field of applicability. The elaboration of a more accurate method of optimization cannot be effected but on the basis of a calculation of the requirements in materials of construction for the apparatus envisaged [14]. A further difficulty in GUPTA and RAY's method resides in the estimation of the so-called 'cost-index' which purports to represent a ratio of 'unit prices', respectively, of investment and of operating costs. We think that with such a single index it is not quite possible to express to an acceptable accuracy the relative role of investment, on the one hand, and of operation, on the other. In the paper cited there is no statement about the variants involved in the search for the optimum (in the case of a single plant generally there is no optimum).

With the simplifications and suppositions here proposed, the possibility is given for the elaboration of a generally valid set of directions of design to

be given for a certain price structure. What is needed is the run-through in the computer of the necessary variants of the input data. Of course, inherent in the generalization is a restriction regarding the practical applicability of the results obtained, strictly speaking these are accurate only provided the simplifications and suppositions discussed are obtained in fact. Resulting tendencies, however, convey general information.

We joined a calculation of entropy to the SHD-optimization program in order to suggest an analysis of entropy-efficiency in case the number of sections is changed. These results will be discussed in a subsequent communication [16].

Evaluation of results

Heat turnover at variable operating costs (Variant 1). Figure 4 shows the plate number required for a conventional distillation and for an SHD-operation, as a function of the quotient of the average vapour stream by the

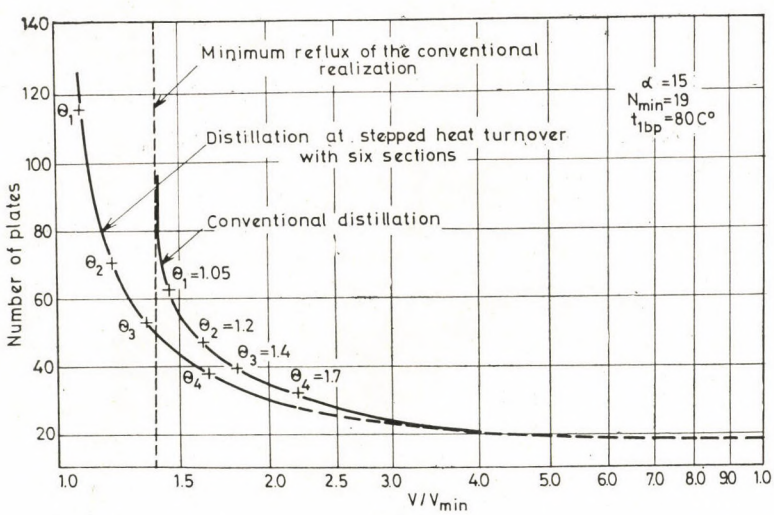


Fig. 4

minimum vapour stream of an SHD, at the same operational characteristics. It is to be seen that, for a set degree of separation, and compared to the traditional scheme, SHD needs a smaller average vapour stream but a higher number of plates. Since the 'production' of the vapour stream is the most important cost item in the operation of a column it is reasonable to expect that in certain cases SHD will afford a more economical process.

A comparison of the two process variants is given in Fig. 5, through plate number versus product purity curves.

Figure 6 shows the evolution of annual total costs with the increase of the number of sections, in the cases of key-components of various volatilities. Obviously, an increase of the number of sections is justifiable if components of higher relative volatilities are to be separated: in the case of a high relative volatility the insertion of the first intermediary heat-turnover step may result in an economy of some 10 to 20 per cent at the price structure here chosen.

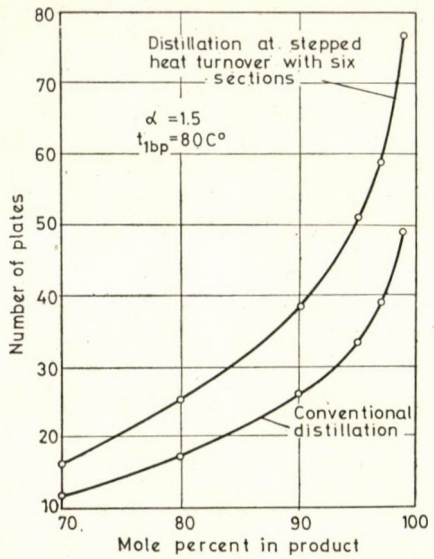


Fig. 5

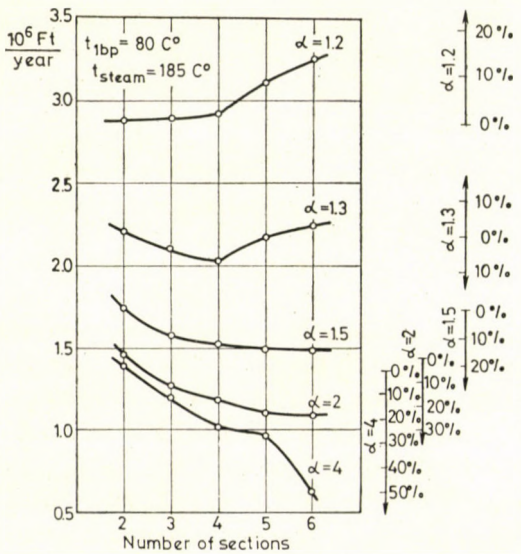


Fig. 6

If there is but a small temperature difference between the two end points of the column, thus if α is small, then, from the point of view of energetics, there is no justification for the application of SHD.

Figure 7 shows the investment and operating costs when $\alpha = 1.3$. With the increase in number of sections the function of total costs passes a minimum.

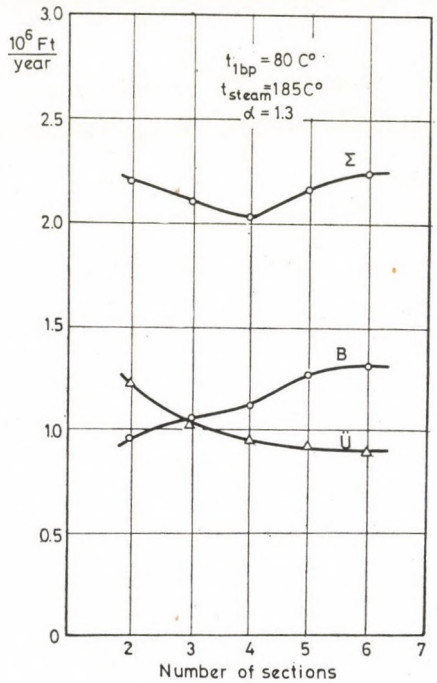


Fig. 7

Figure 8 shows cost-differences due to SHD when compared to the conventional operation, as a function of α. Nomograms of this type give useful directives during design work.

The cost function shows a rather interesting picture at various values of $\Theta = R/R_{min}$, plotted against the number of sections (Figure 9). At lower Θ-values the absolute figure of saving in costs due to SHD decreases, past a certain limit the installation of further units will cause a rise in costs. Thus at lower values of Θ there is no justification for resorting to intermediate heat-turnover steps. For at a low surplus of the reflux ratio the investment cost due to the installation of additional intermediary heat-turnover steps will grow at a greater rate than will savings due to better energetics.

At equal product purities the effect of changes in x_F are shown in Fig. 10 When x_F is small (0.2 to 0.4) there is a minimum at section 4 on each of the pertinent curves; however, at greater feed concentrations the cost-reduction

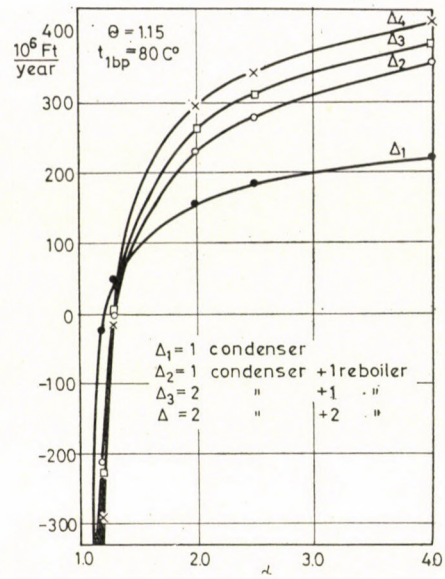

Θ = 1.15
t1bp = 80 C°
10^6 Ft / year
Δ4
Δ3
Δ2
Δ1
Δ1 = 1 condenser
Δ2 = 1 condenser +1reboiler
Δ3 = 2 " +1 "
Δ = 2 " +2 "
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
1.0
2.0
3.0
4.0

Fig. 8

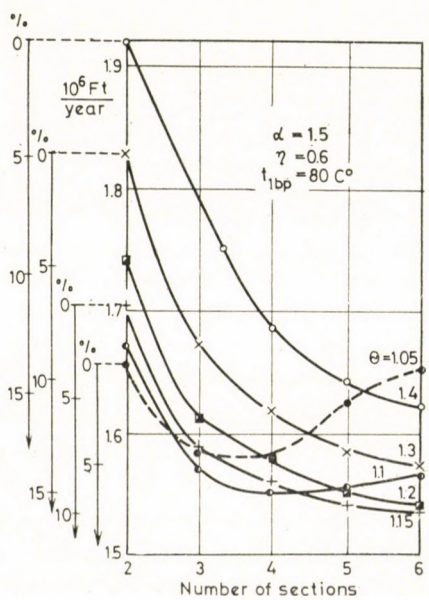

%
10^6 Ft / year
α = 1.5
η = 0.6
t1bp = 80 C°
Θ=1.05
1.4
1.3
1.1
1.2
1.15
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
2
3
4
5
6
Number of sections

Fig. 9

effect increases and, energetically, the realization also of the fifth (perhaps even of the sixth) section is justified ($x_F = 0.7 \ldots 0.8$). In greater detail: for the three-section instance below $x_F = 0.6$ the intermediary condenser, above $x_F = 0.6$ the intermediary reboiler is the more economical proposition; for the five-section instance below $x_F = 0.7$ two condensers, above $x_F = 0.7$ two

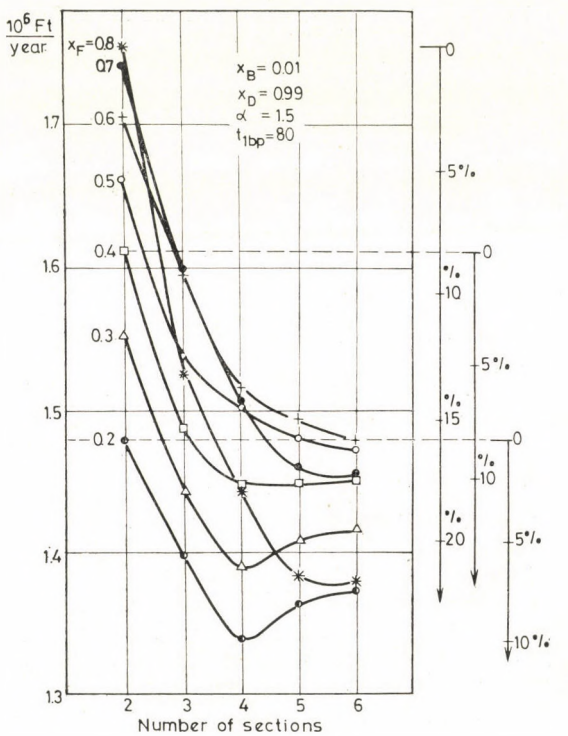


Fig. 10

reboilers are justified. The tendency is easily discernible on the basis of the changes of the relative lengths of the rectification and stripping sections, respectively: the concentration of the sections is more economical when the temperature differences are great.

No significant change occurs in the character of the cost function and in the relative value of cost reduction when the boiling points of the components become higher (Figure 11). (In our case, for instance, the installation of one condenser results in saving about 10 per cent of costs). Of course, in the cases of higher cost figures the absolute values of the economies are greater. Higher cost items for the range of higher boiling points are due to higher operating costs.

Improvement in product purity transforms the cost function in a way similar to that of a more elevated boiling point range (Figure 12). At higher grades of the purity of the product the figure of cost reduction turns greater absolutely but remains about the same relatively.

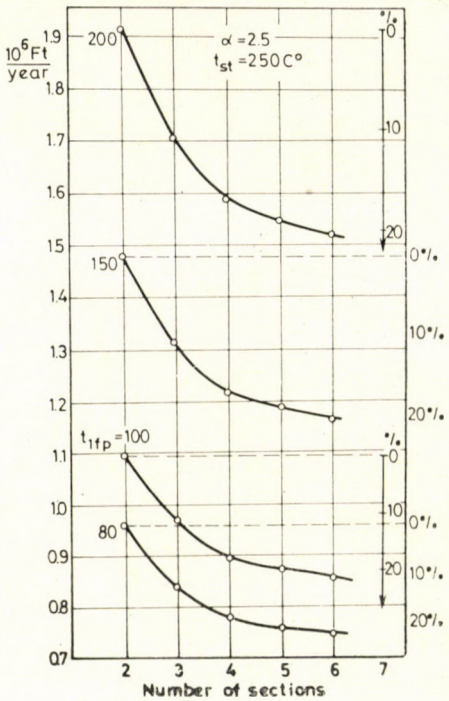


Fig. 11

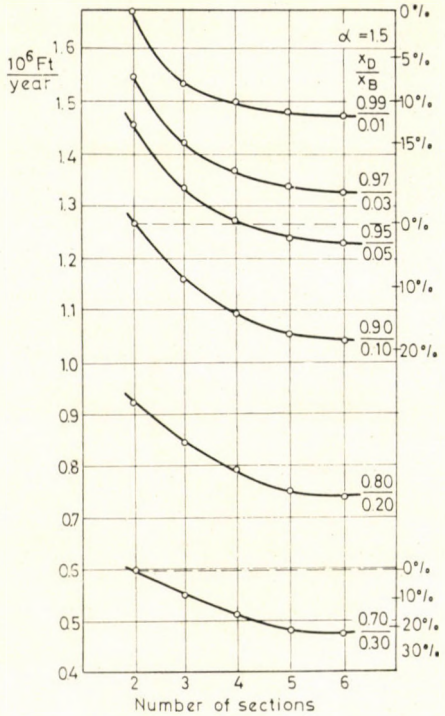


Fig. 12

Figure 13 was drawn as embodying a uniform price for materials of construction for column and heat exchangers. As shown by the profit-function at a unit price of 50 Ft kg^{-1} the realization of six sections, at 70 to 150 Ft kg^{-1} that of four sections, at 200 Ft kg^{-1} that of two sections can be recommended as best.

The effects, within the usual range of the changes in the μ-factor that accounts for capital depreciation and additional costs ($\varkappa$) are shown in Figures 14 and 15. Curves expressing a uniform tendency are those for lower values, curves for higher values pass a minimum.

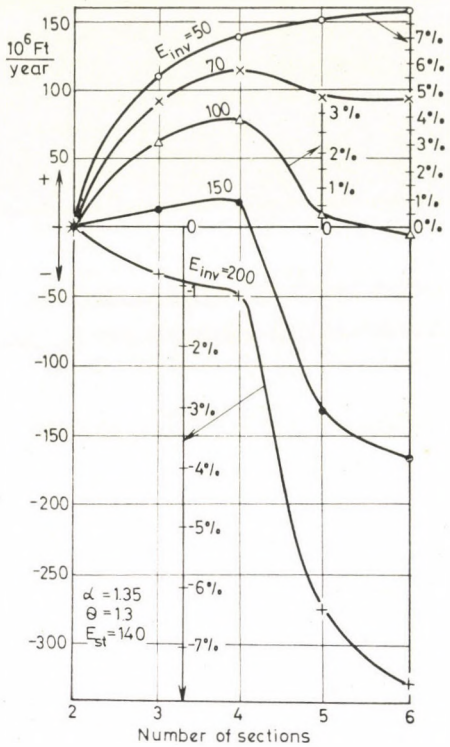


Fig. 13

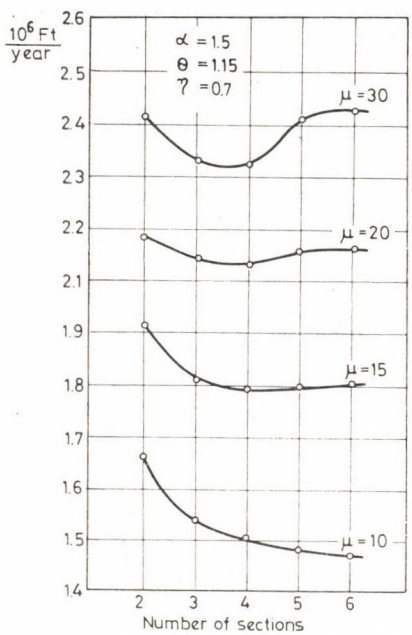


Fig. 14

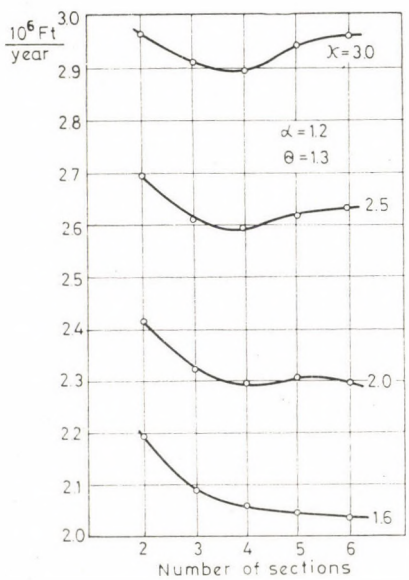


Fig. 15

Owing to the decrease of relative investment costs, cost curves do not 'rocket' with increased column efficiency at higher section numbers (Figure 16). At better column efficiency the relative decrease of costs is greater. Increase in the plate spacing causes a change which is quite similar to that brought about by column efficiency (Figure 17).

There is no change in the shape of the curves, only their position is 'shifted' when feed flow and constructional characteristics are changed. Our

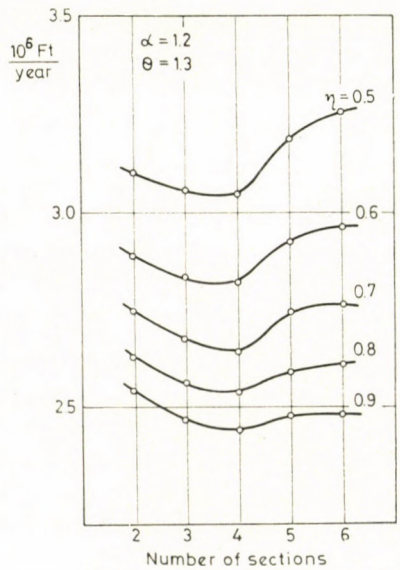


Fig. 16

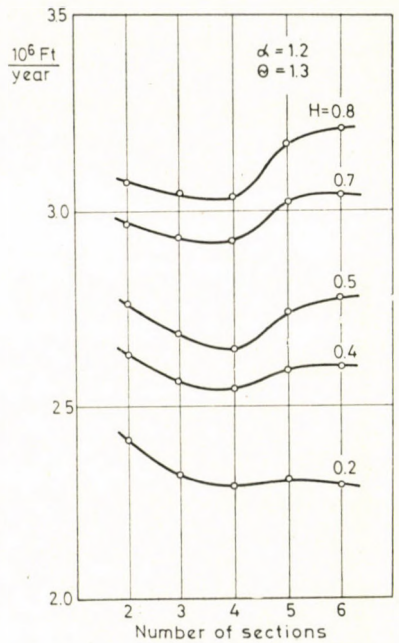


Fig. 17

analysis of SHD can be extended towards constructional optimization [19, 20], but the discussion of this most involved problem lies outside the scope of the present paper.

Heat turnover at constant operation costs (Variant 2). The characteristic shape of the cost function for this case is presented by Figure 18. The calculated (not complete) investment costs are smaller by one order of magnitude than costs of operating, in contrast to the preceding variant considered at the same cost ranges.

Our numerical analysis has shown that if a cooling, respectively a heating medium of unique temperature level is used (operating costs are constant), the realization of SHD increases the investment costs of a commercial distillation column and decreases the investment costs of heat exchangers. However, the saving due to this decrease is not at all commensurable with the

increase in column investment cost. This means that for heat turnover at constant cost of operation the application of stepped heat-turnover distillation is generally not justified.

In exceptional cases, at extreme price structures, low heat transfer coefficients, the saving in the costs of the heat-exchanger investment may compensate for the excess expenditure on column installation, thus the saving curve passes a maximum (Figure 19). However, even in such instances the realization of SHD is not always unequivocally justified because the savings are small, about 3 per cent in our example.

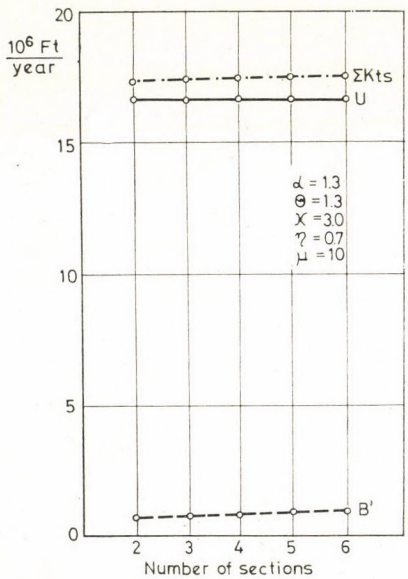


Fig. 18

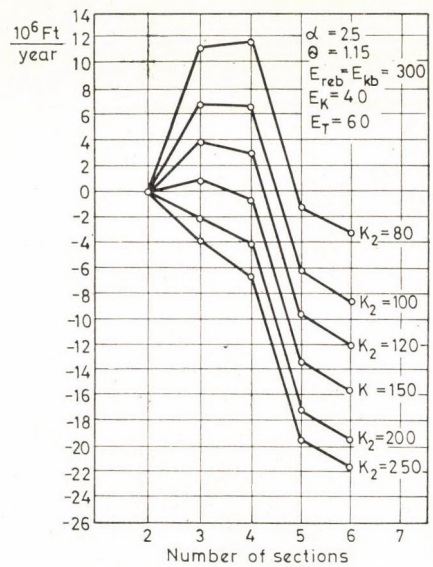


Fig. 19

The Variant 3 in the computer program is a combination of the preceding two. For the installation of condensers considerations mentioned with the first variant are normative, for that of the reboilers those mentioned with the second. (The installation of condensers is justified, that of reboiler generally not.)

Notes

The optimization from an economic point of view, of stepped heat-turnover distillation is an involved task. No such fixed price gradations are known which would follow comparatively unimportant dimensional variations. The non-repetitive character of the manufacture of chemical apparatus allowed the use of only informative process in the calculations. Further difficulties

have their origin in the accounting for the practical exigencies of start-up, and keeping-on-stream. Plus-requirements in instrumentation, automation, control etc., due to the more sophisticated technological scheme, a significant part of the cares at start-up and at shut-down due to transmittable operational fluctuations in the several apparatus linked together, cannot be numerically expressed for economic appreciation yet must be taken account of without fail in the course of design work.

This is why in our computation program (Figure 3) there is included the so-called 'profitability' factor k which, cautiously, qualifies as unjustifiable any additional intermediary heat turnover which promises but low savings in cost expenditure (prescribes cost-reductions higher than 5 per cent).

In this paper we wanted to discuss, in a first approximation, the economical conditions of a realization of SHD without any detail that refer to problems of singular plant, thus such questions are only referred to here. Finally, we may point out that there are perhaps further factors not mentioned, *e.g.* that heat transport media are not available at required temperatures, that will restrict the field of realizations for SHD.

In the plotting of cost curves, we drew the one of minimum cost among alternatives for the same number of sections.

Conclusions

1. The calculation method presented here may suitably form part of the general and the particular consideration involving the realization of SHD. The design aid calculable by a computer program can be advantageously used for the optimization of the investment of SHD plant.

2. Under certain circumstances the application of SHD at a 'variable operating cost' is justifiable on economic grounds. The saving in costs, up to 20 or 25 per cent when compared to a conventional technological process, is increased principally by the changes in the parameters as follow:

— increase of relative volatility, $\Theta = \dfrac{R}{R_{\min}}$, feed concentration, x_F, boiling point, and higher requirements of product purity;

— decrease of investment price, depreciation, and the $\varkappa$ investment overhead factor.

At this variant, in many cases, a minimum is shown in total cost as a function of the number of sections and, generally, the realization of more than six sections (4 additional steps) does not seem to pay.

3. Generally, realization of SHD at 'constant operating cost' is not justified.

*

Authors wish to express their thanks to Mr. J. SZABÓ, chemical engineer, at the Százhalombatta Works of the 'Duna' Petroleum Co., for his help in the computer work.

Symbols

A = heat exchange area, m^2

B = molar flow of the bottom product, $\frac{\text{kmole}}{\text{s}}$

B' = annual quota of capital investment costs, $\frac{\text{Ft}}{\text{year}}$

C = capital investment cost, Ft

C_p = annual operating cost, $\frac{\text{Ft}}{\text{year}}$

D = molar flow of the overhead product, $\frac{\text{kmole}}{\text{s}}$

E = price of one kilogramme of the material of construction, $\frac{\text{Ft}}{\text{kg}}$

E'_W = unit price of cooling water, $\frac{\text{Ft}}{\text{m}^3}$

E'_{steam} = unit price of heating steam, $\frac{\text{Ft}}{\text{kg}}$

E_{heat} = price of one kcal of heat at the given temperature, $\frac{\text{Ft}}{\text{kcal}}$

e = thickness of a plate, m

F = molar flow of the feed, $\frac{\text{kmole}}{\text{s}}$

F' = free cross-section of a plate referred to the cross-section of the empty plate, $\frac{\text{m}^2}{\text{m}^2}$

G = mass of the material of construction of a heat exchanger, kg

H = plate spacing, m

K = heat transfer coefficient, $\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\ \text{h}\ ^\circ\text{C}}$

k = profitability factor

L = molar liquid flow, $\frac{\text{kmole}}{\text{s}}$

N = number of plates

q = liquid ratio in the feed, $\frac{\frac{\text{kmole}}{\text{s}}}{\frac{\text{kmole}}{\text{s}}}$

R = reflux ratio, $\frac{\frac{\text{kmole}}{\text{s}}}{\frac{\text{kmole}}{\text{s}}}$

T = absolute temperature, °K

t = temperature, °C

t_0 = depreciation temperature, 60 °C

$\Delta t_{\log}$ = logarithmic temperature difference, °C

U = the price of one kcal of heat at the temperature of the steam, $\frac{\text{Ft}}{\text{kcal}}$

$\dot{U}$ = annual cost of operating, $\frac{\text{Ft}}{\text{year}}$

V_s = molar vapour flow of the stripping section, $\frac{\text{kmole}}{\text{s}}$

V_p = amount of mixture to be evaporated, or condensed, annually, $\frac{\text{kmole}}{\text{year}}$

W = vapour velocity, $\frac{\text{m}}{\text{s}}$

x = mole fraction of the liquid phase

y = mole fraction of the vapour phase

z = column-wall thickness, m

α = relative volatility

$\varkappa$ = investment overhead factor

μ = investment depreciation factor, per cent

λ = molar heat of evaporation, $\frac{\text{kcal}}{\text{kmole}}$

λ_{steam} = heat of evaporation of water, $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$

ϱ = density of the material of construction, $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

ξ and Φ as interpreted by Eqs (6) and (8)

η = efficiency of the column (overall)

$\Theta = \frac{R_{\text{act}}}{R_{\text{min}}}$

Δ = cost difference between conventional and stepped heat-turnover distillation, Ft

Indices

—— min = minimum value
—— act = actual figure
—— m = pertinent to a mixture
—— bp = pertinent to a boiling point
—— F = pertinent to feed
—— B = pertinent to bottom product
—— D = pertinent to overhead product
—— k = pertinent to the column shell
—— p = pertinent to the stripping section
—— steam = pertinent to steam
—— w = pertinent to cooling water
—— wf = top value cooling water
—— reb = pertinent to reboilers
—— cond = pertinent to condensers
—— t = pertinent to column trays
—— i = number of sections in the column

Exponent

—— ^{e} = value expressed in $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$

REFERENCES

[1] PLATONOV, V. M., BERGO, B. G.: Razd'elen'ie mnogokomponentnyh smesei. — Khimiya, Moskva, 1965
[2] FONYÓ, Zs.: Hung. J. of Ind. Chem. Veszprém, **1** 293 (1973)
[3] FONYÓ, Zs., FÖLDES, P.: Magy. Kém. Lapja **28** 344 (1973)
[4] FONYÓ, Zs.: Magy. Kém. Lapja **28**, 123 (1973)
[5] MELPOLDER, F. W., HEADINGTON, C. E.: Ind. Eng. Chem. **39**, 763 (1947)
[6] EDGEWORTH-JOHNSTONE: J. Inst. Petr. Technol. **25**, 558 (1939)
[7] KISTIAKOWSKY, W.: Z. physik. Chem. **107**, 65 (1923)
[8] UNDERWOOD, A. I. V.: Chem. Eng. Progress **44**, 603 (1948)
[9] RAINER, H.: W. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna—Merseburg **13**, 344 (1971)
[10] VANWINKLE, M., TODD, W. G.: Chem. Eng. (Sept) p. 136 (1971); (March) p. 105 (1972)

[11] NERETNIEKS, I.: Brit. Chem. Eng. **15**, 193 (1970)
[12] HAUSEN, H.: Z. der techn. Phys. **13**, 271 (1932)
[13] DIPAK GUPTA, RAY, S. N.: Ind. Eng. Chem.; Process Design and Development **1** (No. 4) 255 (1962)
[14] FÖLDES, P. (ed.: Gyökhegyi, L.) Desztilláló berendezések (Chapter IX). Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970
[15] Catalogue of Tubular Heat Exchangers Type 'Olajterv', Budapest, 1971 (in Hungarian)
[16] FONYÓ, Zs., FÖLDES, P.: Entropy-efficiency of Stepped Heat-Turnover Distillations. (To be published)
[17] COHEN, K.: Theory of Isotope Separation. McGraw Hill, New York, 1951
[18] ROZEN, A. M.: Teoriya razd'elen'iya izotopov v kolonnah. — Atomizdat, Moskva, 1960
[19] FÖLDES, P., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **55**, 437 (1968)
[20] BÉKÁSSY-MOLNÁR, E.: Doctoral Thesis (in Hungarian) Polytechnical University of Budapest, 1968

Zsolt FONYÓ
Péter FÖLDES
} 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Hungary.

INDEX

PHYSICAL AND INORGANIC CHEMISTRY — PHYSIKALISCHE UND ANORGANISCHE CHEMIE — ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

NÁRAY, M. and LISZI, J.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, I. Infrared Spectrophotometric Studies 1

LISZI, J. and NÁRAY, M.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, II. Dielectric Properties 11

NÁRAY, M. and LISZI, J.: Association of Cyclohexanol in Non-Polar Solvents, III. Thermodynamic Properties 25

LAKATOS, I. and PAKSY, L.: The Effect of Axial Injection of Argon on an Analytical Light Source, I. Study of the Kinetic Effect of the Argon Gas Flow 31

KAPOSI, O., RIEDEL, M. and DEUTSCH, T.: Mass Spectrometric Study of the Pyrolysis of Methylene Bromide on a Tungsten Filament 43

KISS, L. and VARSÁNYI, L. M.: A Study of the Anodic Dissolution of Copper in Non-Aqueous Acetic Acid Media, I 61

RAMASWAMY, K. and GANESAN, K.: Study of Normal Vibrations of the Electronically Excited States of Some Triatomic Molecules 71

RAMASWAMY, K. and JAYARAMAN, L.: Green's Function Analysis of Some XY_3 Type Radicals 83

ORGANIC CHEMISTRY — ORGANISCHE CHEMIE — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LÉVAI, A. and BOGNÁR, R.: Preparation of 4-β-Rutinosyloxydeoxybenzoins and their Conversion to 7-β-Rutinosyloxyisoflavones 93

TŐKE, L., BLASKÓ, G., SZABÓ, L., TÓTH, G. and SZÁNTAY, CS.: Iminoether Enamine Tautomerism 97

CHEMICAL TECHNOLOGY — CHEMISCHE TECHNOLOGIE — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

FONYÓ, ZS. and FÖLDES, P.: Optimization of a Stepwise Realization of Heat Turnover in Distillation 103

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Zacsik Annamária

A kézirat nyomdába érkezett: 1974. I. 2. — Terjedelem: 11,2 (A/5) ív 61 ábra

74.75831 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

ACTA CHIMICA

ТОМ 81 – ВЫП 1.

РЕЗЮМЕ

Ассоциация циклогексанола в неполярном растворителе, I

ИК-спектрофотометрические исследования

М. НАРАИ и Я. ЛИСИ

Жидкофазная ассоциация циклогексанола была исследована в циклогексане и четыреххлористом углероде в области концентраций $x_A \leq 0{,}1$ с помощью ИК-спектрофотометрического метода. Было установлено, что в исследованной области концентраций присутствует несколько различных ассоциатов. Были определены константы равновесия и теплоты ассоциации димеризации и полагаемого образования циклического тетрамера.

Ассоциация циклогексанола в неполярном растворителе, II

Диэлектрические свойства

Я. ЛИСИ и М. НАРАИ

При исследовании ассоциации циклогексанола в жидкой фазе и на основе диэлектрических свойств было установлено, что в области молярной доли спирта $x_A = 0{,}1$ доминирует циклический тетрамер, а в более концентрированных растворах образуются цепные ассоциаты. Были определены равновесные константы и энтальпии образования цепных ассоциатов.

Ассоциация циклогексанола в аполярном растворителе, III

Термодинамические свойства

М. НАРАИ и Я. ЛИСИ

Было изучено избыточное изменение объема, свободной энтальпии и энтропии, а также изменение энтальпии при смешении в системах, содержащих циклогексанол. Было установлено, что результаты отражают как ассоциацию спирта, так и межмолекулярные взаимодействия.

Влияние вдувания аргона по оси на источник света, I

Исследование кинетического влияния газового потока

М. НАРАИ и Л. ПАКШИ

Данная серия сообщений занимается рассмотрением влияния вдувания аргонового газа по оси на исследуемый источник света при анализе в растворе (с помощью вращающегося диска) и твердых образцов. На первой стадии исследований, исходя из из-

менения самоабсорбции, было установлено, что вдувание аргонового газа по оси занимает особое место среди прочих конструктивных решений. Подробно анализируется влияние кинетики потока при вдувании по оси.

Было установлено, что проточно-кинетическое влияние газов, вдуваемых по оси, сказывается в следующем:

А) в самоабсорбции и изменении профиля полосы

Б) распределение в интенсивности *полос* по электрод-линийной дуге становится более равномерным.

На основе экспериментальных данных было также установлено, что проточно-кинетическое влияние зависит от импульсов проточного газа, а также от плотности парового пространства в электрической дуге.

Исследование пиролитического разложения метиленбромида на вольфрамовой спирали с помощью масс-спектрометрии

О. КАПОШИ, М. РИДЕЛЬ и Т. ДАЙЧ

Была исследована температурная зависимость пиролитического разложения метиленбромида на вольфрамовой спирали. Шаровой реактор со спиралью был встроен в ионный генератор масс-спектрометра MI—1311 таким образом, что реактор, оканчивающийся капилляром, достигал непосредственно дна ионизационной ячейки. Было найдено, что разложение метиленбромида на вольфраме в условиях молекулярного потока начинается при 900°К для одноразного столкновения, а при 1800°К разложение становится практически полным. Были определены ионизационные потенциалы исходных фрагментов, а также некоторых радикалов, образующихся в ходе пиролиза. На основе этих данных были установлены наиболее вероятные процессы разложения, а также энергии диссоциации отдельных связей.

Исследования анодного растворения меди в безводных растворах уксусной кислоты, I

Л. КИШ и М. Л. ВАРШАНИ

Было исследовано анодное растворение меди в безводных растворах уксусной кислоты, содержащих $HClO_4$ и $LiClO_4$, а также в смесях воды с уксусной кислотой. Было установлено, что в безводных растворах уксусной кислоты анодное растворение меди определяется диффузией ионов меди(I) в глубину раствора. При увеличении содержания воды скорости диффузии и электрохимического окисления Cu(I) становятся соизмеримыми.

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнениями, выведенными для стадийного механизма анодного растворения металлов.

Изучение нормальных колебаний электронно-возбужденных состояний некоторых трехатомных молекул

К. РАМАСВАИ и К. ГАНЕСАН

Были сделаны попытки расчета силовых постоянных возбужденного состояния трехатомных молекул с помощью метода функций Грина. Помимо силовых постоянных были рассчитаны молекулярные постоянные, такие как: заряд связи, длина пути, средние амплитуды колебаний и термодинамические свойства. Полученные результаты обсуждаются в свете электронной структуры молекул.

Анализ функций Грина для радикалов типа XY_3

К. РАМАСВАМИ и Л. ДЖАЯРАМАН

Константы потенциальной энергии для радикалов типа XY_3 были рассчитаны на основе анализа функций Грина. Были определены также средние амплитуды колебаний, кориолисовы константы расщепления, константы вращательных искажений, заряды связей и длины путей. Для некоторых определенных температур были рассчитаны также и термодинамические свойства этих радикалов.

Получение 4-β-рутинозилокси-дезоксибензоинов и их превращение в 7-β-ритинозилокси-изофлабоны

А. ЛЕВАИ и Р. БОГНАР

Взаимодействие 2,4-дигидрокси- и 2,4-дигидрокси-4′-метокси-дезоксибензиона с α-ацетобромрутинозой приводит к образованию 4-(гекса-О-ацетил-β-рутинозилокси)-дезоксибензоинов. Циклизация и омыление же последних ведет к образованию 7-β-рутинозилокси-изофлавонов.

Таутомеризм иминоэфир — энамин

Л. ТЁКЕ, Г. БЛАШКО, Л. САБО, Г. ТОТ и Ч. САНТАИ

Впервые наблюдалась таутомеризация иминоэфирных оснований с энаминовой формой. Это таутомерное равновесие было исследовано в зависимости от температуры и растворителя.

Оптимизация ступенчатого осуществления еплооборота при дестилляции

Ж. ФОНЬО и П. ФЁЛЬДЕШ

Приводится общий способ расчета для оптимизации дестилляции со ступенчатым теплооборотом (ДСТ). При использовании ДСТ, осуществляемой с помощью т. наз. «переменных производственных расходов», можно достигнуть, при определенных условиях, 20—25%-ого снижения расходов по сравнению с обычными технологическими схемами. Было исследовано влияние изменения различных характеристик процесса на оптимум.

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is $ 32.00 a volume.

Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Account No. 218 10990) or with representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de $ 32.00 par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Compte-courant No. 218 10990) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпуска составляют один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена — $ 32.00 за том.

Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Текущий счет № 218 10990) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Reviews of the Hungarian Academy of Sciences are obtainable at the following addresses:

ALBANIA

Drejtorija Qändrone e Pärhapjes dhe Propagandimit tä Librit
Kruga Konferenca e Päzes
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sydney

AUSTRIA

GLOBUS
Höchstädtplatz 3
A-1200 Wien XX

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
1050 Bruxelles
Du Monde Entier
162, Rue du Midi
1000 Bruxelles

BULGARIA

HEMUS
11 pl Slaveikov
Sofia

CANADA

Pannonia Books
2, Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. 88

CZECHOSLOVAKIA

Artia
Ve Smečkách 30
Praha 2
Poštovní Novinová Služba
Dovoz tisku
Vinohradská 46
Praha 2
Mad'arska Kultura
Václavské nám. 2
Praha 1
SLOVART A. G.
Gorkého
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nörregade 6
Copenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation et Librairie
48, rue Gay-Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16
Leipzig 701
Zeitungsvertriebsamt
Fruchtstraße 3—4
1004 Berlin

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
3 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Blackwell's Periodicals
Oxenford House
Magdalen Street
Oxford
Collet's Subscription Import Department
Dennington Estate
Wellingsborough, Northants.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
4—5 Fitzroy Square
London W. 1

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Hind Book House
66 Babar Road
New Delhi 1

ITALY

Santo Vanasia
Via M. Macchi 71
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze
Techna
Via Cesi 16.
40135 Bologna

JAPAN

Kinokuniya Book-Store Co. Ltd.
826 Tsunohazu 1-chome
Shinjuku-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Lzd.
P. O. Box 605
Tokyo-Central

KOREA

Chulpanmul
Phenjan

NORWAY

Tanum-Cammermeyer
Karl Johansgt 41—43
Oslo 1

POLAND

Ruch
ul. Wronia 23
Warszawa

ROUMANIA

Cartimex
Str. Aristide Briand 14—18
Bucureşti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaya Kniga
Moscow G—200

SWEDEN

Almquist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
S—101 20 Stockholm

USA

F. W. Faxon Co. Inc.
15 Southwest Park
Westwood Mass. 02090
Stechert Hafner Inc.
31. East 10th Street
New York, N. Y. 10003

VIETNAM

Xunhasaba
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Mišića broj 1
Novi Sad
Jugoslavenska Knjiga
Terazije 27
Beograd

20. V. 1974.

Index: 26.007

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

V. BRUCKNER, GY. DEÁK, K. POLINSZKY,
E. PUNGOR, G. SCHAY, Z. G. SZABÓ

REDIGIT

B. LENGYEL

TOMUS 81 FASCICULI 2–3

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1974

ACTA CHIM. (BUDAPEST) ACASA 2 81 (2–3) 127–384 (1974)

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

DEÁK GYULA és HARASZTHY-PAPP MELINDA

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112/91 Műegyetem) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (1363 Budapest Pf 24. Bankszámla 215 11488), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (1389 Budapest 62, P.O.B. 149 Bankszámla: 218 10990) vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereich der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten. Abonnementspreis pro Band: $ 32,00.

Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Außenhandels-Unternehmen »*Kultúra*« (1389 Budapest 62, P.O.B. 149 Bankkonto Nr. 218 10990) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

VORTRÄGE AUF DEM IV. POLYKONDENSATIONSMIKROSYMPOSIUM UNTER DER SCHIRMHERRSCHAFT DER MULTILATERALEN PROBLEMKOMMISSION „HOCHMOLEKULARE VERBINDUNGEN" DER AKADEMIEN SOZIALISTISCHER LÄNDER

(Budapest, 9. — 14. April 1973)

ДОКЛАДЫ IV-ОГО МИКРОСИМПОЗИУМА ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ, ОРГАНИЗОВАННОГО ПОД ПАТРОНАЖЕМ ПРОБЛЕМНОЙ КОМИССИИ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ» МУЛТИЛЬАТЕРАЛЬНОГО СОТРУДНИЧЕСТВА АКАДЕМИЙ НАУК СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАН (БУДАПЕШТ, 9—14 АПРЕЛЯ, 1973 Г.)

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 129—155 (1974)

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. А. КАБАНОВ*

(Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет)

Поступила в редакцию 4. VI. 1973

В статье рассматривается та разновидность радикальной полимеризации, когда рост цепи происходит при участии посторонних добавок, способных к комплексообразованию. Показано, что такие модификаторы, оказываясь в конечном итоге компонентом переходного комплекса, могут влиять на вероятность его возникновения, конфигурацию и саму природу. Это означает своеобразный переход от свободно-радикальной к комплексно-радикальной полимеризации. Особое внимание уделяется образованию чередующихся сополимеров, 7 Комплексообразователь, в некоторых системах, резко снижает скорость обрыва цепей; полимеризация при этом протекает как будто на «живых цепях». В результате этого получаются полимеры исключительно высокого молекулярного веса. Радикалы в таких системах поддаются непосредственному изучению методом ЭПР.

Правильность предложенного механизма сополимеризации подтверждается квантово-химическими оценками относительных значений скоростей элементарных реакций роста цепи, с учетом роли донорно-акцепторных взаимодействий и связанной с ними энергии стабилизации в переходном состоянии.

Согласно классическим представлениям, свойства свободных радикалов, в том числе и активных центров роста цепи в радикальной полимеризации, а также скорости и направление радикальных реакций, протекающих в кинетической области, сравнительно мало зависят от характеристик реакционной среды (например, от полярности). Это означает, что при полимеризации по свободно-радикальному механизму набор констант скоростей отдельных элементарных стадий в значительной мере задается химической природой мономера. Отсюда вытекает одно из основных «неудобств» обычной свободно-радикальной полимеризации, заключающееся в принципиальных трудностях контролирования элементарной реакции роста цепи, которая влияет на суммарную скорость и молекулярные веса продуктов полимеризации, определяет конфигурацию макромолекул, а также состав продуктов сополимеризации и распределение в них химических звеньев. Ряд мономеров, например α — олефины и мономеры аллилового ряда, в силу особен-

* (Доклад, прочитанный на IV-ом Микросимпозиуме по Поликонденсации, организованном под патронажем Проблемной Комиссии «Высокомолекулярные Соединения» мультилатерального сотрудничества Академий Наук социалистических стран, Будапешт, 9—14 апреля 1973 г.)

* Доклад составлен совместно с В. П. Зубовым, В. Б. Голубевым, Г. С. Георгиевым и И. Л. Стояченко.

ностей своего химического строения оказываются практически неспособными полимеризоваться или сополимеризоваться по свободно-радикальному механизму.

Наряду с этим сейчас уже известно довольно большое число полимеризационных процессов, протекающих без участия свободных радикалов, в которых стадию роста цепи удается успешно контролировать. Во всех случаях контроль так или иначе обусловлен взаимодействием активных концов растущих цепей и мономеров с комплементарными частицами (противоионами, компонентами координационных комплексов и т. д.), являющимися составной частью используемых возбудителей полимеризации. Значительные дополнительные эффекты могут быть получены также путем введения в реакционную систему веществ (модификаторов), образующих комплексы с мономером, полимером и (или) с активными центрами.

При полимеризации по свободно-радикальному механизму комплементарные частицы, подобные рассмотренным выше, не являются необходимыми компонентами активного центра и переходного комплекса роста цепи. Исключением могут быть мономеры с ионогенными группами; в последнем случае роль комплементарных частиц играют противоионы, способные образовывать ионные пары на конце растущей цепи (I). Поэтому подход к управлению радикальной полимеризацией, по-видимому, должен состоять в искусственном введении в реакционную систему веществ (модификаторов), способных образовывать комплексы с мономером и (или) с растущими радикалами. Частица модификатора, оказываясь в конечном итоге компонентом переходного комплекса, может влиять на вероятность его возникновения, конфигурацию и саму природу. По существу это означает переход от свободно-радикальной к комплексно-радикальной полимеризации.

Известно, что при радикальной сополимеризации обычно получаются продукты со статистическим распределением мономерных звеньев, состав которых зависит от реакционной способности сомономеров и от состава исходной мономерной смеси.

Наряду с этим, существуют мономерные пары, при сополимеризации которых образуются продукты со строгим чередованием мономерных звеньев, независимо от состава исходной мономерной смеси. Такие закономерности характерны для мономеров, достаточно сильно различающихся своей донорно-акцепторной способностью, например, для мономерных пар малеиновый ангидрид (МАНГ) — углеводородный мономер (стирол, диены и др.). В последние годы было обнаружено [2—18, 46], что введение комплексообразователей (кислот Льюиса) в системы, содержащие полярные мономеры (например, производные акриловой и метакриловой кислот) и углеводородные мономеры (стирол,изобутилен, бутадиен и др.), приводит к образованию чередующихся сополимеров, тогда как в отсутствие комплексообразователя (КО) сополимеризация этих мономеров дает статистический сополимер.

В литературе, посвященной рассматриванию механизма чередующейся сополимеризации, подвергаются сомнению как радикальная природа процесса сополимеризации, так и применимость к нему обычной аддиционной кинетической схемы [6, 9, 10, 12—17]. Образование чередующегося сополимера при сополимеризации подобного типа рассматривается как результат «гомополимеризации» донорно-акцепторного комплекса между донорным (Д) и акцепторным (А) мономерами по схеме:

$$
\begin{array}{llll}
 & 1)\ \text{Д} & + \text{А} & \rightleftharpoons (\text{ДА}) \\
 & 2)\ (\text{ДА}) & \rightarrow \cdot\text{ДА}\cdot & \\
 & 3)\ \cdot\text{ДА}\cdot & + \text{ДА} & \rightarrow \cdot\text{ДАДА}\cdot \text{ и т. д.} \\
\text{или} & 3')\ \cdot\text{ДА}\cdot & + \cdot\text{ДА}\cdot & \rightarrow \cdot\text{ДАДА}\cdot
\end{array} \qquad (1)
$$

Аналогичный механизм предлагался и для объяснения увеличения скорости гомополимеризации полярных виниловых мономеров в присутствии КО. Предполагалось, что в этом случае молекула комплекса связанного мономера играет роль акцептора, а свободная молекула мономера — роль донора электронов. Другая точка зрения на механизм чередующейся сополимеризации состоит в том, что в подобных системах резко возрастают константы перекрестного роста цепи при сохранении обычной схемы радикальной сополимеризации [4, 18, 19].

Обычные кинетические методы не дают однозначной информации о механизме этих процессов. Поэтому в настоящей работе мы попытались методом ЭПР непосредственно проследить за последовательностью элементарных стадий сополимеризации.

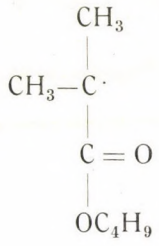
В качестве объектов исследования были выбраны две системы: 1) бутилметакрилат (БМА) — 2,3 диметилбутадиен (ДМБД) в присутствии различных КО [диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), $ZnCl_2$]; 2) малеиновый ангидрид диметилбутадиен.

Методика эксперимента

Образцы для исследования готовили в вакуумных условиях, облучали УФ-светом или γ — лучами при температуре —196 °С, затем помещали в резонатор ЭПР — спектрометра или в калориметр и медленно повышали температуру, регистрируя при этом изменения спектров ЭПР или тепловые эффекты. Опыты по исследованию жидкофазной сополимеризации при комнатной температуре проводили по обычной дилатометрической методике.

Исследование механизма элементарных актов полимеризации в присутствии КО

Выше уже отмечалось, что как гомо- так и чередующаяся сополимеризация с донорными мономерами полярных виниловых мономеров рассматривалась в литературе с единых позиций, поэтому вначале целесообразно рассмотреть влияние КО на элементарные акты гомополимеризации. При γ — облучении стеклообразного БМА наблюдаются семилинейные спектры ЭПР с ΔНр = 22 эрст (рис. 1а), отвечающие монорадикалам вида [20, 21]:



образующимся при присоединении атома водорода к двойной связи мономера При повышении температуры образца интенсивность спектра уменьшается (рис. 2, кривая 1); вместе с этим исходный спектр переходит в обычный 5 + 4 — линейный спектр радикала роста БМА $\sim CH_2 - \dot{C}(CH_3) - CO - OC_4H_9$ [22], что указывает на присоединение молекул мономера к накопленным первичным радикалам. Более подробно этот процесс можно проследить, если изучить изменение характера спектра ЭПР. Мерой числа первичных радикалов может служить интенсивность крайних h_1 и h_7 компонент семилинейного спектра первичных радикалов (рис. 1а). Это изменение представлено на рис. 2, кривая 2. Как видно из рисунка, с повышением температуры количество первичных радикалов падает значительно резче, чем общее количество радикалов, и особенно сильно в области расстекловывания БМА (—150 °С ÷ —140 °С) [22]. Выше —140° первичные радикалы практически исчезают. Одновременно в спектре наблюдается появление компонент нового девятилинейного спектра с ΔH_p = 11,5 эрст (рис. 1в), отвечающего радикалу роста БМА. Таким образом, при температурах, больших —140°, практически все оставшиеся первичные радикалы присоединили, по крайней мере, по одной молекуле мономера.

Вид спектра ЭПР радикала роста зависит от угла поворота α — метиленовой группы относительно оси P_z — орбитали неспаренного электрона. При $\alpha = 0$ (симметричная конформация) спектр должен состоять из 9 компонент с соотношением интенсивностей 1:2:4:6:6:6:4:2:1. По мере увеличения угла α (несимметричная конформация) интенсивность четных компонент должна падать, за счет чего будет наблюдаться более резкое чередова-

ние в интенсивности компонент спектра [23]. Конформация радикала может зависеть от длины полимерной цепочки, температуры и характера окружения данного радикала (матрицы) [24]. Максимальная амплитуда четных компонент, отвечающая симметричной конформации радикала, наблюдалась для димерных радикалов. В частности, с увеличением длины цепи отношение амплитуд 4-й и 5-й компонент $\frac{h_{IV}}{h_V}$ должно снижаться от 1 (для хорошо раз-



Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов в γ — облученной при —196° системе БМА—$ZnCl_2$ при разных температурах.

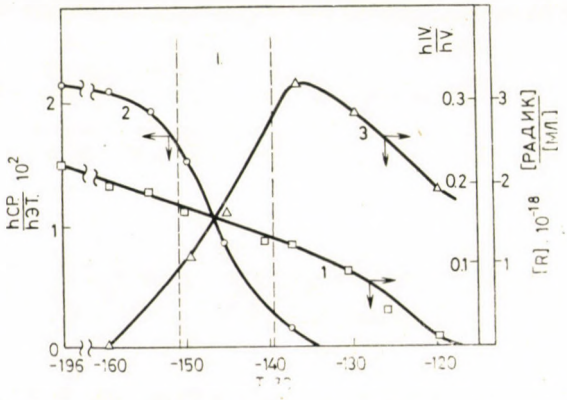


Рис. 2. Изменение общего числа радикалов (1), числа первичных радикалов БМА (2) и параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ (3) при разогреве γ — облученного при —196 °С чистого БМА. I — область расстеклования БМА.

решенного спектра димера) до 0,15—0,20, что характерно для макрорадикала. Таким образом, анализируя изменения указанного параметра, можно судить о длине образовавшегося олигомерного радикала. Изменение параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ в ходе повышения температуры приведено на рис. 2, кривая 3. Возрастание этой величины в интервале $-160° \div -135°$, симбатное с уменьшением числа первичных радикалов, соответствует увеличению доли коротких олигомерных радикалов. Максимум параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ при $-135°$ соответствует максимальной доле бинарных радикалов в общем числе радикалов. Уменьшение параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ с повышением температуры выше $-135°$ указывает на дальнейший рост длины олигомерных радикалов. Одновременно с удлинением цепи продолжает идти процесс гибели радикалов и выше $-120°$ радикалы в системе перестают наблюдаться. К этому моменту в системе успевает образоваться лишь незначительное количество сравнительно низкомолекулярных полимерных продуктов. Калориметрические исследования показывают, что в ходе размораживания заметных экзотермических тепловых эффектов, связанных с полимеризацией, не наблюдается. Фотолиз и радиолиз при $-196°$ стеклообразных смесей БМА с КО (диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), триэтилалюминий, $AlBr_3$, $ZnCl_2$) также приводят к образованию первичных монорадикалов $CH_3—\dot{C}(CH_3)—COOC_4H_9$. Следует отметить, что скорость образования первичных радикалов в этом случае много больше (особенно при фотолизе), чем для чистого БМА.

При повышении температуры изменения, происходящие в спектрах ЭПР, в общем аналогичны тем, которые наблюдались для чистого БМА. На рис. 3 представлены температурные зависимости общего числа радикалов (кривая 1), числа первичных радикалов (кривая 2) и изменение параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ для системы БМА — $ZnCl_2$ (кривая 3). Так же как и в чистом БМА, в этой системе с повышением температуры на фоне незначительного снижения общего числа радикалов в интервале $-140° \div -110°$ наблюдается исчезновение первичных радикалов, переходящих в радикалы роста путем последовательного присоединения молекул мономера.

Существенные отличия системы, содержащей КО, от чистого БМА проявляются при повышении температуры выше температуры стеклования. Если в чистом БМА радикалы сравнительно быстро погибали, то в присутствии КО гибель радикалов после расстеклования смеси практически прекращается. В этом же интервале температур начинается быстрая пост-полимеризация, регистрируемая калориметрически [22]. Характерно, что в ходе быстрой пост-полимеризации количество радикалов остается практически неизменным, то есть полимеризация протекает по механизму «живых цепей».

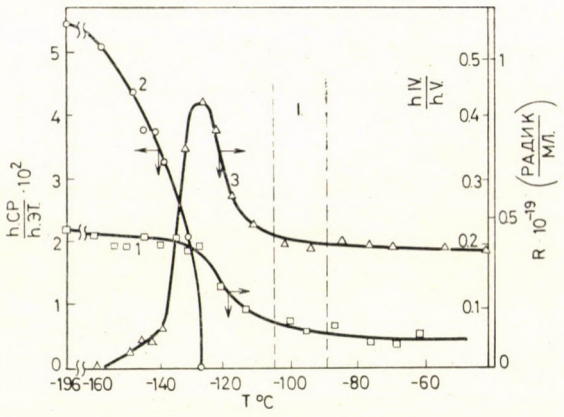


Рис. 3. Изменение общего числа радикалов (1), числа первичных радикалов (2) и параметра $\frac{h_{IV}}{h_V}$ (3) при разогреве γ — облученной при —196 °C системы БМА—$ZnCl_2$. Мольная доля $ZnCl_2 = 0{,}41$. I — область расстеклования комплекса.

Как и следовало ожидать, образующиеся при этом полимерные продукты обладают весьма узким молекулярно-весовым распределением (таблица 1). Так как полимеризация протекает практически без обрыва, то число радикалов, полученное по данным ЭПР, определяет число цепей, а следовательно позволяет рассчитать молекулярный вес образующихся полимеров.

Сопоставление рассчитанных и экспериментально определенных значений молекулярных весов приведено в табл. I.

По кривым тепловыделения можно рассчитать скорость полимеризации. Как видно из рис. 4, скорость полимеризации для разных доз облучения прямо пропорциональна числу радикалов, зарегистрированных методом

Таблица I

Молекулярные веса и параметры молекулярно-весового распределения образцов поли — БМА, полученного путем пост-полимеризации γ — облученной системы БМА — $ZnCl_2$

$([ZnCl_2]/[ZnCl_2] + [БМА] = 0{,}41)$

Доза (Мрад)	Конверсия (%)	$R \cdot 10^3$ Моль/л	$M_\eta \cdot 10^{-5}$ (эксперимент)	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$ (рассчитано)	M_z/M_w
22,5	100	4,5	2,2	2,0	1,18
10	100	3,3	2,7	2,7	1,06
2,25	100	2,0	5,1	4,5	1,04
1,5	100	1,1	9,1	8,2	1,05
0,75	60	0,1	15,8	64,3	1,04

ЭПР. Все приведенные выше факты однозначно свидетельствуют о том, что полимеризация БМА в присутствии КО является обычной радикальной полимеризацией, инициируемой монорадикалами и описываемой обычной аддиционной схемой. Единственное отличие, которое вносит присутствие КО в ход процесса, состоит, как уже отмечалось, в практически полном отсутствии гибели макрорадикалов выше температуры стеклования. Резкое падение константы обрыва при полимеризации в присутствии КО при комнатных температурах было обнаружено раньше [25]. При низкой температуре и в

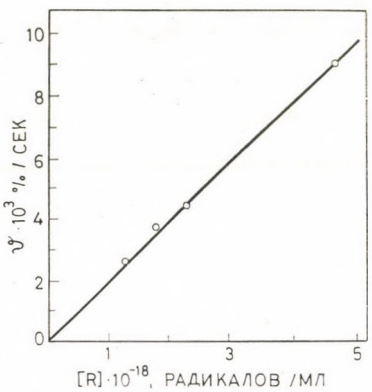


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации комплекса БМА—$ZnCl_2$ от концентрации радикалов при —95°.

условиях повышенной вязкости роль этого эффекта возрастает. Далее теми же методами была исследована сополимеризация в присутствии КО, на примере системы БМА — диметилбутадиен (ДМБД) в присутствии диэтилалюминийхлорида или хлористого цинка. Выбор в качестве донорного сомономера ДМБД определялся тем, что его радикал роста является радикалом аллильного типа и его спектр ЭПР достаточно заметно отличается от спектра радикала роста БМА [26].

Данные по сополимеризации БМА и ДМБД в литературе отсутствуют, поэтому предварительно нами была изучена жидкофазная сополимеризация этих мономеров как в присутствии, так и в отсутствие КО. Сополимеризация в отсутствие КО инициировалась фотохимическим распадом ($\lambda = 365$ нм) динитрила азоизомасляной кислоты ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и проводилась при температуре 23 °С. Полученные зависимости скорости сополимеризации, состава и характеристической вязкости полученных сополимеров от состава исходной мономерной смеси представлены на рис. 5—7 (кривая 1). Приведенные результаты свидетельствуют о радикальной природе сополимеризации со слабым проявлением эффекта чередования.

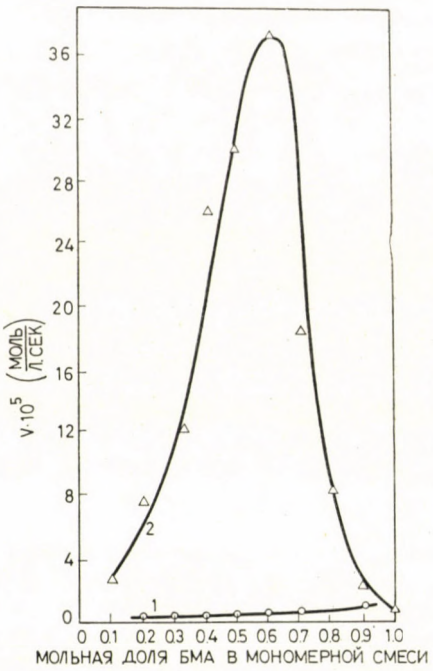


Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации системы БМА—ДМБД (1) и системы БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (2) от состава мономерной смеси; [БМА] : [$Al(C_2H_5)_2Cl$] = 2.

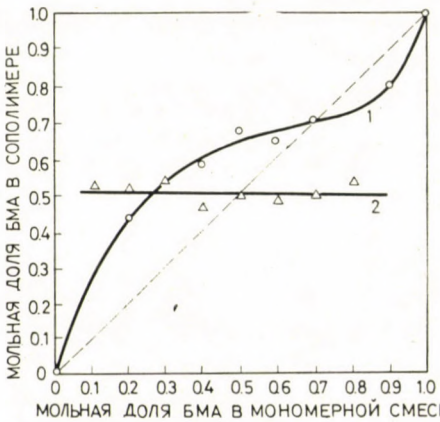


Рис. 6. Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси при сополимеризации в системе БМА—ДМБД (1) и в системе БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (2). [БМА] : : [$Al(C_2H_5)_2Cl$] = 2.

Данные по сополимеризации этой же системы в присутствии $Al(C_2H_5)_2Cl$ ($[Al(C_2H_5)_2Cl]/[БМА] = 0{,}5$) приведены на рис. 5—7 (кривая 2). Сополимеризация в этом случае характеризуется следующими особенностями:

1) При всех составах мономерной смеси состав полученных сополимеров близок к эквимолекулярному (рис. 6, кривая 2). Рассчитанные значения

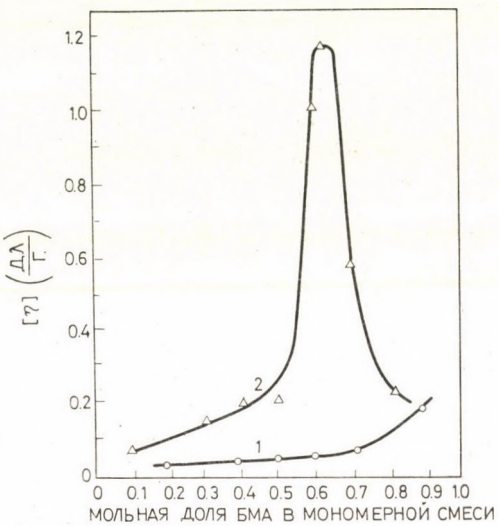


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости сополимеров при сополимеризации системы БМА—ДМБД (1) и системы БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (2) от состава мономерной смеси. $[БМА] : [Al(C_2H_5)_2Cl] = 2$.

эффективных констант сополимеризации и их произведения близки к нулю и намного меньше, чем в случае сополимеризации без $Al_2(CH_5)_2Cl$ (таблица 2).

2) Скорость сополимеризации много выше скорости гомополимеризации этих мономеров или скорости их сополимеризации в отсутствие $Al(C_2H_5)_2Cl$. Максимальное значение скорости достигается при мольном соотношении комплексносвязанного БМА и ДМБД, близком к единице (рис. 5, кривая 2). Аналогичным образом меняются и характеристические вязкости полученных сополимеров (рис. 7, кривая 2).

3) Реакция при комнатной температуре начинается «спонтанно» и замедляется при понижении температуры (при $-10°$ реакция прекращается), и при введении радикальных ингибиторов, например, толухинона.

Первые две особенности характерны только для реакций сополимеризации, приводящих к образованию сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев. Они могут быть следствием как гомополимеризации донорноакцепторных комплексов (ДА) [6, 9, 10, 15, 29], так и результатом резкого возрастания константы перекрестного роста в присутствии КО [4, 18, 19].

Таблица II

Параметры сополимеризации БМА (M_1) и ДМБД (M_2) в присутствии и отсутствие $Al(C_2H_5)_2Cl$, T = 23°C

$Al(C_2H_5)_2Cl$/БМА	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
0	0,43±0,04	0,06±0,04	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$
0,5	0,02±0,01	0,01±0,01	$2 \cdot 10^{-4}$

«Спонтанное» инициирование также наблюдалось во многих случаях при сополимеризации с ярко выраженным эффектом чередования [27—29]. Его молекулярный механизм, однако, пока не установлен. Поскольку введение толухинона приводит к замедлению сополимеризации, то можно предполагать, что реакция происходит по радикальному механизму.

Аналогичными особенностями характеризуется сополимеризация в системе БМА—$ZnCl_2$—ДМБД (рис. 8) Концентрация $ZnCl_2$ по отношению к БМА во всех случаях была одна и та же ($[ZnCl_2]/[БМА] = 1 : 5$). Увеличить мольную долю в указанной системе больше 0,6 нам не удалось из-за ограниченной растворимости $ZnCl_2$. Тем не менее из рис. 8 видно, что и в этом случае введение другого КО приводит к увеличению скорости сополимеризации, а состав полученных сополимеров в пределах точности опыта не отличается от эквимолекулярного в исследованном интервале составов смеси. По-видимому, указанные выше особенности сополимеризации в системе БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД типичны для систем типа полярный виниловый мономер — комплексообразователь — углеводородный мономер. В отсутствие КО в γ — облученной стеклообразной системе БМА—ДМБД при —196° наблю-

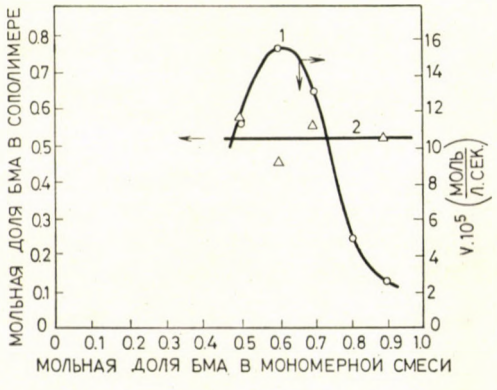


Рис. 8. Зависимость скорости сополимеризации (1) и состава сополимеров (2) при сополимеризации системы БМА—$ZnCl_2$—ДМБД от состава мономерной смеси. [БМА] : $[ZnCl_2]$ = = 5.

дается спектр, состоящий из наложенных друг на друга спектров первичного радикала БМА $CH_3—\dot{C}(CH_3)—COOC_4H_9$ и радикала аллильного типа с $\Delta H_p =$ = 16 эрст, принадлежащего радикалу ДМБД.

При разогревании этой системы происходит только уменьшение концентрации радикалов, причем первыми при $T = -140$ °C погибают радикалы БМА (рис. 9, область 1), а при $T = -130$ °C погибают и аллильные радикалы

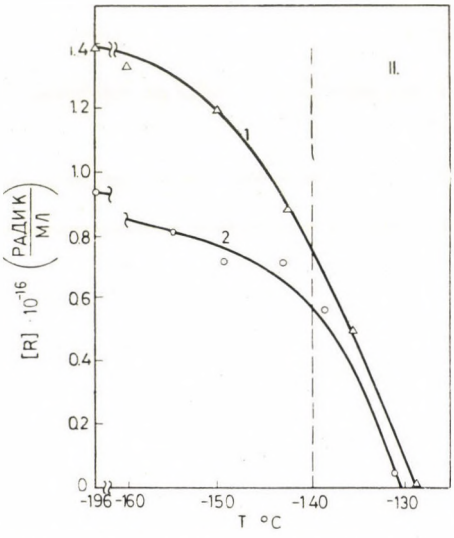


Рис. 9. Изменение общего числа радикалов при разогреве γ — облученной при —196° системы БМА—ДМБД.

1 — [БМА] : [ДМБД] = 1
2 — [БМА] : [ДМБД] = 0,6
I — область существования смеси радикалов БМА· и ДМБД·
II — область существования радикалов роста ДМБД.

(рис. 9, область II). На кривой тепловыделения (рис. 10, кривая 1) в этом случае не наблюдается никаких экзотермических эффектов, которые должны были бы наблюдаться при полимеризации. Эндотермический эффект при $-130° \div -110°$ связан с расстеклованием образца. Действительно, после размораживания выделить полимер не удалось.

При введении $Al(C_2H_5)_2Cl$ в систему БМА—ДМБД([БМА] : [ДМБД]: :$[Al(C_2H_5)_2Cl] = 1 : 1 : 0{,}5$ картина существенно меняется. После медленного размораживания предварительно γ — облученной (при $T = -196$ °C) системы выделяется полимер, причем в некоторых случаях (высокая доза облучения и очень медленное размораживание) конверсия доходит до 100%. Калориметрические измерения показали, что в области расстеклования ($-120° \div -110$ °C) системы (рис. 10, кривая 2) начинается интенсивное тепловыделение, которое связано с протеканием пост = сополимеризации.

Как уже отмечалось, при комнатной температуре сополимеризация в системе (БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД) приводит к образованию чередующегося сополимера.

При низкой температуре сополимеризация основной массы мономера происходит после расстеклования, то-есть также в жидкой фазе. Естественно предположить, что при понижении температуры эффект чередования может усилиться. Действительно, ИК-спектры выделенных после низкотемпературной пост-полимеризации продуктов, полученных при разных составах мономерной смеси, полностью идентичны между собой и идентичны ИК-спектрам

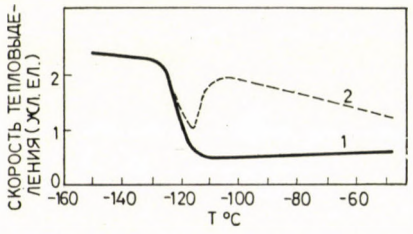


Рис. 10. Кривые тепловыделения, полученные при разогреве необлученной (1) и γ — облученной при —196° системы БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (1 : 1 : 0,5).

сополимеров, полученных при комнатной температуре в присутствии КО. Вид спектров, так же как и данные элементарного анализа, однозначно свидетельствует о том, что в обоих случаях, независимо от способа получения и состава мономерной смеси, в системе БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД образуется сополимер чередующегося строения. Следовательно, данные о механизме реакции, полученные при изучении низкотемпературной сополимеризации, будут относиться также и к сополимеризации при более высоких температурах.

Спектр ЭПР фотолизированной или γ — облученной смеси мономеров в присутствии КО также является результатом наложения спектров радикалов обоих мономеров, однако количество радикалов БМА· в этом случае много больше, чем в системе без КО, и относительный вклад спектра ДМБД· оказывается очень незначительным. Это связано, по-видимому, с уже отмеченным выше резким увеличением выхода первичных радикалов БМА в присутствии КО, тогда как на эффективность образования радикалов ДМБД присутствие КО влияет значительно слабее.

Сополимеризация, которая идет в этой системе после разогревания, должна сопровождаться изменением вида спектра ЭПР, причем можно ожидать, что это изменение будет разным при разных возможных механизмах этого процесса.

Действительно, если к монорадикалам, полученным в результате облучения, присоединяются «готовые» комплексы мономеров, то спектр первич-

ного радикала данного мономера должен замениться на спектр радикала роста этого же мономера, соотношение количеств радикалов обоих мономеров должно либо оставаться постоянным, либо монотонно изменяться (если константы гибели радикалов с разными концами несколько различаются).

$$\begin{array}{l} \overset{(\text{КО})}{\vdots} \qquad\qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \quad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \qquad\qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \\ \text{БМА}^{\cdot} + (\text{ДМБД} \ldots \text{БМА}) \rightarrow \text{БМА} - \text{ДМБД} - \text{БМА}^{\cdot} \\ \qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \\ \text{ДМБД}^{\cdot} + (\text{БМА} \ldots \text{ДМБД}) \rightarrow \text{ДМБД} - \text{БМА} - \text{ДМБД}^{\cdot} \end{array} \tag{2}$$

Если же в элементарном акте цепи к радикалу роста одного мономера всегда присоединяется одна молекула другого мономера, то при различных эффективных энергиях активации двух процессов

$$\begin{array}{l} \overset{(\text{КО})}{\vdots} \qquad\qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \\ \text{БМА}^{\cdot} + \text{ДМБД} \rightarrow \text{БМА} - \text{ДМБД}^{\cdot} \\ \qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \qquad\qquad\qquad \overset{(\text{КО})}{\vdots} \\ \text{ДМБД}^{\cdot} + \text{БМА} \rightarrow \text{ДМБД} - \text{БМА}^{\cdot} \end{array} \tag{3}$$

при некоторой температуре начинается сначала одна из этих реакций, и лишь при более высокой — вторая. Тогда должен наблюдаться переход радикалов одного мономера в радикалы другого (первая реакция). При повышении температуры начинается и вторая реакция, и в спектре должна наблюдаться смесь радикалов обоих типов (БМА$^{\cdot}$ и ДМБД$^{\cdot}$). Изменения спектров ЭПР при разогревании γ — облученной системы БМА—$AI(C_2H_5)_2CI$—ДМБД полностью отвечают второму механизму.

Зависимость общего числа радикалов в этой системе, а также изменения относительных количеств радикалов БМА и ДМБД с ростом температуры приведены на рис. 11, 12. Раздельное определение количеств радикалов БМА$^{\cdot}$ и ДМБД$^{\cdot}$ удалось произвести путем моделирования сложных спектров ЭПР наложением спектров радикалов двух типов с небольшим сдвигом их по g — фактору ($\triangle g = 10^{-3}$). Примеры таких модельных спектров, вместе со спектрами исследуемой системы при разных температурах приведены на рис. 13.

Из рисунков 11 и 12 видно, что в интервале $-145° \div -125°$ при незначительном изменении общего числа радикалов происходит почти полный

переход радикалов БМА· в радикалы ДМБД·, что возможно только в том случае, если к радикалу БМА· присоединяется молекула ДМБД (реакция 1). Выше — 115° становится заметной и реакция 2, что приводит к появлению смеси радикалов обоих типов. Начало реакции (2) примерно совпадает с расстеклованием смеси и именно с этого момента начинает идти интенсивная сополимеризация (экзотермический участок кривой 2, рис. 10). Здесь, как и в случае гомополимеризации БМА, начало процесса по спектрам ЭПР относится к значительно более низким температурам, чем по данным термографии [22]. В той области температур, где происходит интенсивный процесс сополимеризации (выше —110 °C), вязкость системы сильно возрастает и кон-

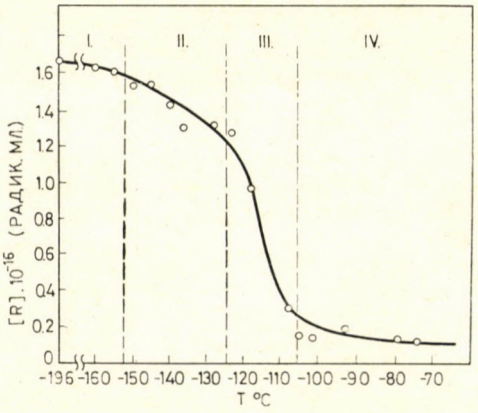


Рис. 11. Изменение общего числа радикалов при разогреве γ — облученной при —196° системы БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (1 : 0,5 : 1).
Области существования:
I — первичных радикалов
II — смеси первичных радикалов БМА и радикалов роста ДМБД
III — радикалов роста ДМБД
IV — смеси радикалов роста БМА и ДМБД.

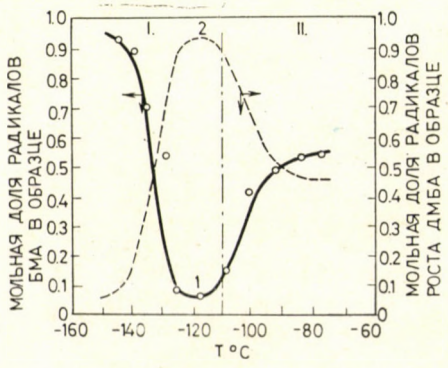


Рис. 12. Изменение мольной доли радикалов БМА (1) и радикалов ДМБД (2) при разогреве γ — облученной при —196° системы БМА—$Al(C_2H_5)_2C_5I$—ДМБД (1 : 0,5 : 1).

центрация радикалов меняется незначительно, то есть основная часть сополимера получается в условиях безобрывного процесса, аналогично тому, как это имело место для гомополимеризации БМА в присутствии КО.

Закономерности, аналогичные полученным для системы БМА—ДМБД в присутствии $Al(C_2H_5)_2Cl$, наблюдались и при сополимеризации системы БМА—ДМБД—$ZnCl_2$([БМА] : [ДМБД] : [$ZnCl_2$] = 1 : 1 : 0,2). Это видно из рис. 14, где показано изменение мольной доли радикалов БМА (кривая 2) и общей концентрации радикалов (кривая 1) с температурой. И в этом случае на начальном этапе сополимеризации удается проследить за последовательностью присоединения «чужого» мономера к радикалу роста. Таким образом, на примере системы БМА—ДМБД в присутствии КО впервые удалось проследить за последовательностью элементарных актов роста макромолекул «чередующихся» сополимеров. Полученные данные позволяют утверждать, что на всех этапах процесса в нем участвуют монорадикалы. Образо-

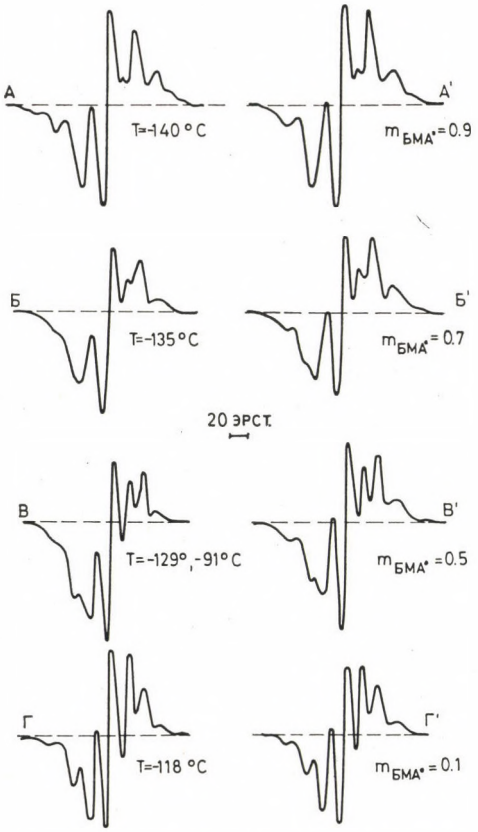


Рис. 13. Спектры ЭПР γ — облученной системы БМА—$Al(C_2H_5)_2Cl$—ДМБД (1 : 1 : 1) при различных температурах (А—Г). А′—Г′ — модельные спектры: $m_{БМА}$ — мольная доля радикалов БМА.

вание полимера с правильным чередованием мономерных звеньев должно быть связано не с гомополимеризацией «готовых» мономерных комплексов, а с относительным увеличением констант перекрестного роста цепи (K_{12} и K_{21}) по сравнению с константами гомополимеризации (K_{11} и K_{22}) этих мономеров. Есть все основания предполагать, что обнаруженные закономерности являются характерными не только для рассматриваемых систем, а являются общими для сополимеризации систем полярный виниловый мономер-комплексообразователь — углеводородный мономер.

Исследование механизма элементарных актов чередующейся сополимеризации с участием малеинового ангидрида

Классическими системами, при сополимеризации которых получаются чередующиеся полмчеры, являются мономерные пары типа малеиновый ангидрид (МАНГ) — донорный мономер. В качестве примера нами был исследован механизм сополимеризации МАнг с ДМБД.

В предварительных опытах была изучена жидкофазная сополимеризация этих мономеров.

На рисунке 15 (кривая 1) представлена зависимость состава сополимера МАнг и ДМБД, полученного при сополимеризации мономеров в жидкой фазе в циклогексаноне, от состава исходной мономерной смеси. Во всех опытах состав сополимера оказался одинаковым и в пределах ошибки опыта не отличающимся от эквимолярного. ИК — спектры полученных сополимеров

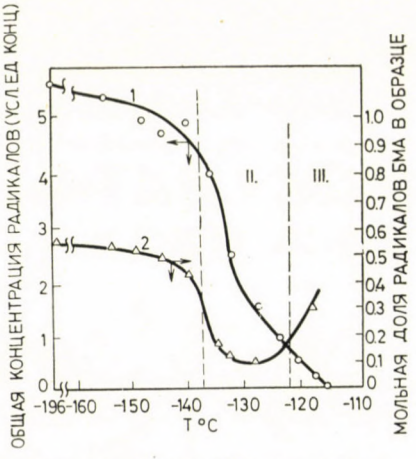


Рис. 14. Изменение общего числа радикалов (1) и мольной доли радикалов БМА (2) при разогревании γ — облученной при —196° системы БМА—$ZnCl_2$—ДМБД (1 : 0,2 : 1).
Области существования:
I — смеси радикалов БМА и ДМБД
II — радикалов роста ДМБД
III — смеси радикалов роста БМА и ДМБД.

также идентичны. Рассчитанные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 в пределах ошибки опыта оказались равным нулю ($r_1 = -0{,}037 \pm 0{,}059$, $r_2 = -0{,}021 \pm 0{,}038$). На рис. 15 (кривая 2) изображена зависимость скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси. Эта кривая имеет максимум при эквимолярном соотношении мономеров.

Обе указанные особенности характерны для систем, сополимеризация в которых приводит к образованию чередующихся сополимеров.

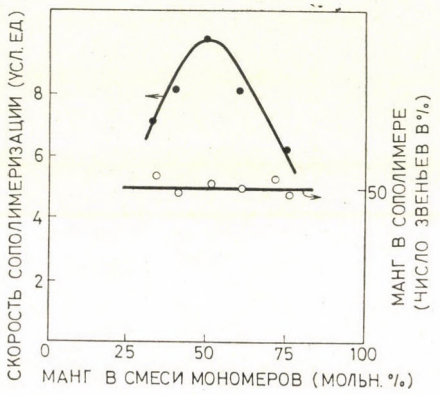
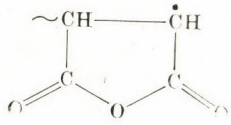


Рис. 15. Зависимость состава сополимера (1) и скорости сополимеризации (2) в системе МАнг и ДМБД от состава мономерной смеси.

Спектр ЭПР γ — облученной при —196 °С стеклообразной смеси МАнг и ДМБД приведен на рис. 16. Как показал анализ, он является наложением спектров трех парамагнитных частиц: радикала аллильного типа (ДМБД·), трехкомпонентного (1 : 2 : 1) спектра $c\Delta H_p = 5{,}8$ эрст анион-радикала МАнг, и дублетного спектра $c\Delta H_p = 10{,}5$ эрст., принадлежащего радикалу роста МАнг.



Как показал анализ, анион-радикалы МАнг участия в полимеризации не принимают. Более подробные данные о спектрах ЭПР этой системы будут предметом отдельного сообщения.

Далее аналогично тому, как это было сделано в случае системы БМА—ДМБД—КО, изучалось изменение в спектрах ЭПР в ходе разогревания облученной смеси МАнг—ДМБД.

На рис. 17 (кривая 1) приведен график зависимости общего количества радикалов в образце от температуры при соотношении мономеров в исходной

смеси 1 : 1. Из этого графика видно, что с ростом температуры общее число радикалов падает. Особенно резко гибель радикалов сказывается выше температуры расстеклования смеси (—95 °С по термографическим данным), так как здесь происходит резкое уменьшение вязкости системы.

Если бы происходило попарное присоединение мономеров, то, как уже отмечалось, изменение числа радикалов каждого вида (ДМБД· и МАнг·) должно было бы повторить ход изменения общего числа радикалов. Однако график изменения числа радикалов ДМБД· имеет совершенно иной вид (рис. 17, кривая 2).

До температуры —130° количество радикалов ДМБД· также уменьшается. Здесь происходит только гибель этих радикалов. При более высоких температурах скорость гибели уменьшается и выше —120 °С количество аллильных радикалов ДМБД· возрастает как относительно, так и абсолютно. Пройдя через максимум (—105 °С), количество аллильных радикалов резко падает выше температуры расстеклования смеси.

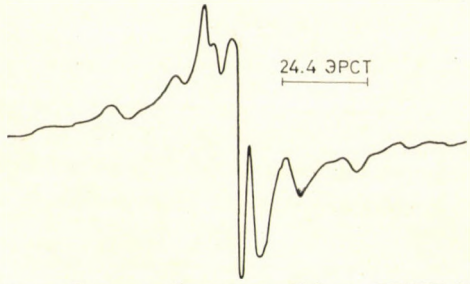


Рис. 16. Спектр ЭПР γ — облученной системы МАнг—ДМБД (1 : 1) Т = —196 °С.

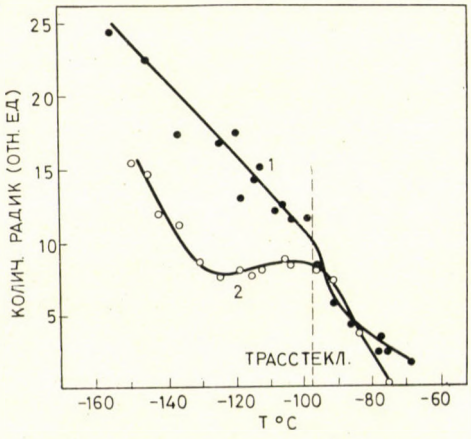


Рис. 17. Изменение общего числа радикалов (1) и числа радикалов роста ДМБД (2) при разогревании γ — облученной при —196° смеси МАнг—ДМБД (1 : 1).

Замедление падения, а затем увеличение абсолютного количества радикалов роста ДМБД· в определенном интервале температур на фоне падения общего числа радикалов, в соответствии со сказанным выше, может быть объяснено только тем, что выше —130° параллельно с гибелью радикалов роста ДМБД начинает идти процесс присоединения к радикалу МАнг молекулы ДМБД. При этом радикалы МАнг переходят в радикалы ДМБД, что и приводит к увеличению их числа.

Этот процесс, фиксируемый методом ЭПР, охватывает лишь незначительное число элементарных актов (порядка числа радикалов), поскольку термографические исследования показали отсутствие заметного тепловыделения в этом интервале температур. Активная полимеризация, захватывающая заметные количества вещества, по данным термографии, происходит выше температуры расстеклования смеси, то-есть выше —95°. Но при этих же температурах происходит быстрая гибель радикалов. Это обстоятельство и определяет относительно низкий выход сополимера после размораживания смеси (3—5%).

В интервале —80° ÷ —60° в основном регистрируется дублетный спектр радикала роста МАнг. Причина этого, по видимому, заключается в следующем. После расстеклования часть МАнг кристаллизуется и выпадает в осадок, что заметно визуально и отмечается экзотермическим пиком на термограмме. Одновременно с МАнг в осадок выпадает нерастворимый в смеси мономеров сополимер и, таким образом, дальнейший рост цепи происходит при значительном избытке МАнг, и «застрявшим» радикалом с большей вероятностью оказывается радикал МАнг.

Аналогичные результаты наблюдаются также при сополимеризации в системе, где соотношение МАнг : ДМБД составляет 2,3 : 1.

Таким образом, на основании сказанного выше можно утверждать, что сополимеризация МАнг и ДМБД при соотношении мономеров 1 : 1 или при избытке МАнг происходит по механизму поочередного присоединения мономеров к концу растущей цепи.

О механизме чередующейся сополимеризации

Экспериментальные результаты, рассмотренные в двух предыдущих разделах, показывают, что, по крайней мере, в двух рассмотренных типах реакций (сополимеризация полярных виниловых мономеров с углеводородным мономером в присутствии кислот Льюиса и сополимеризации МАнг с донорным мономером) механизм реакции образования чередующихся сополимеров не сводится к гомополимеризации бинарных донорно-акцепторных комплексов сомономеров. Таким образом, кинетической причиной образования продуктов указанного типа должно быть очень высокое значение константы перекрестного роста в указанных системах.

Возможность реализации предложенного механизма сополимеризации в рассмотренных системах подтверждается квантово-химическими оценками относительных значений скоростей элементарных реакций роста цепи (присоединение «своего» или «чужого» мономера к радикалу, имеющему определенную концевую группу) с учетом роли донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии.

Донорно-акцепторное взаимодействие в переходном состоянии вызывает снижение энергии активации реакции [30—32]. Влияние этих взаимодействий может быть оценено на основе метода энергии стабилизации (ЭС). Энергия стабилизации переходного состояния и энергия активации реакции (E_a) связаны следующим образом [32]:

$$E_a = C + ЭС \tag{4}$$

где C — параметр, характеризующий данную серию реакций. Так как ЭС < 0, то, чем больше ЭС по абсолютной величине, тем меньше E_a.

Значение ЭС также влияет на предэкспоненту в уравнении Аррениуса в соответствии с уравнением: [33]

$$A \sim (ЭС)^2 \tag{5}$$

Таким образом, увеличение ЭС по абсолютной величине вызывает увеличение константы скорости реакции.

Из проведенных выше рассуждений очевидно, что чем больше разность между ЭС в реакциях присоединения мономера к «своему» и «чужому» радикалам, тем большей тенденции к чередованию следует ожидать в получающихся сополимерах. Впервые аналогичные выводы были сделаны Фукуи и др. (подробнее см. ниже) [34].

Рассмотрим изученную нами систему МАнг—ДМБД. Оценка относительных реакционностей этих мономеров может быть проведена на основе известных в литературе расчетных данных.

Хотя данные для системы МАнг—ДМБД неизвестны, для качественной оценки можно использовать данные системы МАнг — стирол [34]. Рассчитанные значения ЭС для четырех элементарных реакций роста даны в таблице III.

Как можно видеть из таблицы, значения ЭС для перекрестных реакций значительно выше, чем для реакций гомоприсоединения. В соответствии с этими данными сополимеризация этих мономеров приводит к образованию практически чередующегося сополимера, что и реализуется на опыте [35].

Пренебрегая сверхсопряжением, диметилбутадиен в π — приближении можно рассматривать как бутадиен. Кроме того известно, что значения ЭС для бутадиена в разных реакциях сополимеризации близки к ЭС для стирола.

Таблица III

Значения ЭС $\left(в\ единицах\ -\frac{(\Delta\beta)^2}{\beta}\right)$ *элементарных реакций сополимеризации в системе МАнг — стирол*

Реакция	ЭС
~СТ· + СТ	0,9323
~СТ· + МАнг	1,2563
~МАнг· + МАнг	0,8267
~МАнг· + СТ	3,0939

Таким образом, «замена» стирола на бутадиен или на диметилбутадиен при проведении расчетов существенно не изменяет ожидаемых соотношений между энергиями стабилизации элементарных реакций сополимеризации. Это означает, что можно ожидать значительно более высоких значений ЭС реакций перекрестного роста цепи, и это само по себе оказывается достаточным для образования практически чередующегося сополимера при сополимеризации МАнг с ДМБД. Таким образом, учет донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии для четырех элементарных реакций радикальной сополимеризации позволяет легко объяснить образование чередующегося сополимера в системе МАнг—ДМБД.

Теперь рассмотрим другую изученную нами систему БМА—КО—ДМБД. В π — электронном приближении ДМБД и БМА могут быть заменены на бутадиен и метилметакрилат. Значения ЭС для сополимеризации бутадиена с метилметакрилатом рассчитаны в [36]. Результаты приведены в таблице IV.

Как видно из таблицы, ЭС различных конкурирующих реакций отличаются менее значительно, чем в предыдущем случае, следовательно, следует ожидать более слабой тенденции к чередованию, что и наблюдалось на опыте ($r_1 = 0{,}25 \pm 0{,}03$; $r_2 = 0{,}75 \pm 0{,}05$, если M_1 — это ММА [37]). Эти данные

Таблица IV

Значение ЭС $\left(в\ единицах\ -\frac{(\Delta\beta)^2}{\beta}\right)$ *элементарных реакций сополимеризации в системе бутадиен-метилметакрилат*

Реакция	ЭС
~БД· + БД	0,854
~БД· + ММА	0,876
~ММА· + ММА	0,855
~ММА· + БД	0,912

хорошо коррелируют и с нашими результатами по сополимеризации ДМБД с БМА без КО.

Теперь рассмотрим влияние комплексообразователя на константы скоростей элементарных реакций при сополимеризации бутилметакрилата и диметилбутадиена в присутствии КО. При количественном описании такой системы необходимо знать донорно-акцепторные свойства (описываемые в схеме Хюккеля в виде кулоновского и резонансного параметров) комплексообразователя. Так как в литературе они не описаны, а их определение представляет собой сложную самостоятельную задачу, в настоящей работе рассматривается только качественная картина.

При качественном обсуждении энергия стабилизации достаточно точно определяется следующим выражением [38]:

$$\text{ЭС} \simeq (\beta^{\neq})^2 C^2_{r'm'} \left(\frac{C^2_{rm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}} + \frac{C^2_{r,m+1}}{\varepsilon_{m'} - \varepsilon_{m+1}} \right) \tag{6}$$

где $\beta^{\neq}$ — резонансный параметр вновь образующейся $C_r \ldots C_{r'}$ — связи в переходном состоянии, C_{ij} — коэффициенты при i-ой атомной орбитали (АО) в выражении для j-ой молекулярной орбитали (МО), ε_m — энергия высшей заполненной орбитали (ВЗО) молекулы мономера, ε_{m+1} — энергия низшей незаполненной орбитали (ННО) молекулы мономера, $\varepsilon_{m'}$ — энергия наполовину заполненной орбитали (НЗО) радикала роста.

В переходном состоянии резонансный параметр $\beta^{\neq}$ зависит прежде всего от расстояния $C_r \ldots C_{r'}$. Если считать это расстояние для обеих сравниваемых реакций одинаковым, то параметр $\beta^{\neq}$ не будет сказываться на разности ЭС в этих реакциях. Поскольку сравниваются реакции с одним и тем же радикалом роста, то $C_{r'm'}$ для обоих случаев имеют одно и то же значение. Таким образом, различия в величинах энергий стабилизации могут появляться только за счет членов в скобках выражения (6).

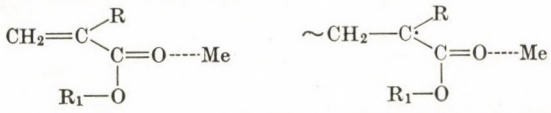
Последняя величина в основном определяется знаменателями $\varepsilon_m - \varepsilon_{m'}$ и $\varepsilon_{m'} - \varepsilon_{m+1}$. Если коэффициенты ($C_{rm}$ и $C_{r,m+1}$) молекулы мономера близки по абсолютной величине, то чем дальше находится уровень наполовину заполненной МО радикала ($\varepsilon_{m'}$) от середины расстояния между энергетическими уровнями граничных молекулярных орбиталей молекулы, тем больше константа скорости данной реакции.

Влияние комплексообразователя рассматривается на примере метилакрилата (МА) и бутадиена. (Основания для такого замещения были приведены выше.)

Энергии и коэффициенты молекулярных орбиталей для молекулы бутадиена [39], метилакрилата [40], энергия наполовину заполненного уровня радикала роста бутадиена [41] известны из литературных данных. Энергии и коэффициенты молекулярных орбиталей для радикала роста метилакрилата

были дополнительно рассчитаны. При этом использовались те же значения кулоновского и резонансного параметров, которые были приняты для расчета молекулы метилакрилата.

При введении КО в системе образуются комплексы с полярным мономером и соответствующим радикалом, структуру которых можно представить в виде [42—44].



Образование такого комплекса должно привести к увеличению электроотрицательности карбонильного кислорода мономера и радикала МА, т. е. к увеличению по абсолютной величине кулоновского параметра кислорода. Это, в свою очередь, увеличит энергию сопряжения МА и радикала роста МА, т. е. понизит их энергетические уровни. Величину этого понижения можно оценить, исходя из теории возмущений по формуле Коулсона и Лонге—Хагенса [45]:

$$\delta E_i = (C_r^i)^2 \, \delta\alpha \tag{7}$$

где C_r^i — коэффициент в выражении для i-ой МО перед r-ой атомной орбиталью.

Отсюда видно, что понижение энергетических уровней мономера и радикала роста МА зависит как от величины $\delta\alpha$ ($\delta\alpha$ в данном случае отрицательно и характеризует электрофильность атома металла КО), так и от коэффициентов перед атомными орбиталями кислорода в выражениях для соответствующих МО. Точное определение величины $\delta\alpha$ не является необходимым для качественного рассмотрения эффекта.

В настоящих расчетах, например, было взято значение $\delta\alpha = 0{,}5$.

Результаты расчетов и изменение положения энергетических уровней мономеров и радикалов после введения комплексообразователя представлены на рис. 18.

Используя представленные выше рассуждения и данные, показанные на рисунке, можно сделать вывод, что константа скорости гомополимеризации МА в присутствии КО должна несколько возрасти, причем этот эффект должен быть заметным при небольших количествах введенного КО. Действительно, было показано [43], что в этих условиях происходит преимущественное образование комплекса с радикалом и уровень НЗО его заметно снижается, что должно привести к росту константы скорости гомополимеризации (реакция МА$^{\cdot}$—КО + МА). При более высоком содержании КО начинает преобладать реакция (МА$^{\cdot}$ . . . КО + МА . . . КО), и константа скорости, как

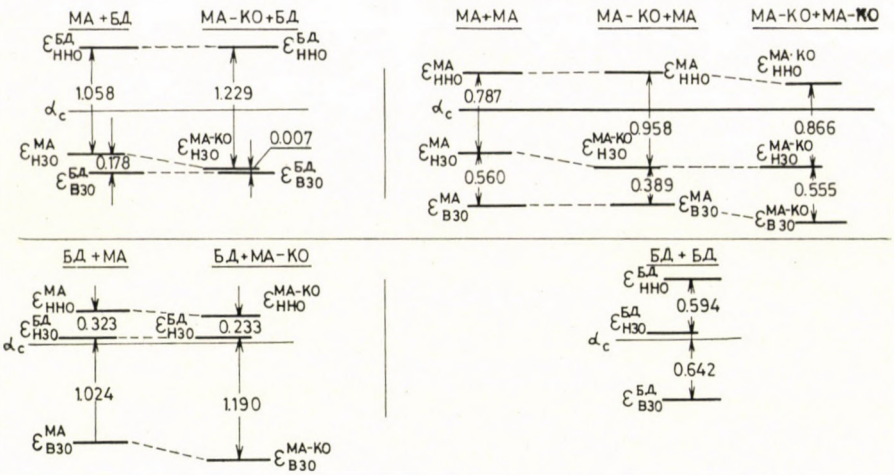


Рис. 18. Диаграмма энергетических уровней метилакрилата (МА) и бутадиена (БД) и радикалов метилакрилата (МА·) и бутадиена (БД·) и их изменение в присутствии комплексообразователя (КО).

видно из рисунка, должна несколько уменьшиться. Такая экстремальная зависимость константы скорости гомополимеризации от количества введенного КО действительно наблюдается на опыте [4].

В случае сополимеризации введение КО приводит к более значительному (по сравнению с реакциями без КО) отклонению уровня НЗО радикалов роста от середины расстояния между уровнями граничных МО «чужих» мономеров (реакции МА· — КО + БД и БД· + МА — КО). В то же время, с введением КО расстояние между уровнями НЗО радикалов роста и уровнями граничных МО «собственных» мономеров (реакции МА· — КО + МА, МА· — КО + МА — КО и БД· + БД) не меняется или меняется незначительно. Следовательно, введенный КО существенно увеличивает энергии стабилизации, а значит, и константы скорости реакции радикала роста с «чужим» мономером, не оказывая заметного влияния на энергии стабилизации при реакциях гомополимеризации, а значит, и на их константы скорости.

Заключение

Прямые исследования методом ЭПР реакций инициирования и роста цепи в некоторых системах, где сополимеризация приводит к образованию чередующихся сополимеров, однозначно показали, что активными центрами являются монорадикалы, а реакция роста происходит путем последовательного присоединения мономерных молекул к активному центру. Участие бинарных донорно-акцепторных комплексов между сомономерами как необ-

ходимых кинетических единиц процесса образования чередующихся сополимеров не подтверждено. Качественный квантовомеханический анализ реакции роста в чередующихся системах с учетом донорно-акцепторных взаимодействий в переходном состоянии показывает, что в этих системах следует ожидать высоких значений констант перекрестного роста цепи по сравнению с константами гомополимеризации. Тем самым естественно ожидать образования практически чередующегося сополимера в ходе процесса, происходящего по обычному механизму радикальной сополимеризации.

Это не исключает, однако, что в некоторых системах, таких как непредельный углеводород $—SO_2$, мономером может действительно служить бинарный комплекс. Тем не менее во всех случаях вопрос может быть решен только путем постановки прямых экспериментов.

Радикальная полимеризация в присутствии комплексообразователей — одно из недавно возникших направлений, развитие которого, вероятно, приведет к установлению принципиально новых путей управления радикальными синтезами макромолекул. Разнообразие типов взаимодействия и практически неисчерпаемый круг конкретных объектов позволяет считать это направление исследований весьма перспективным. Следует подчеркнуть, что наряду с эффектами комплексообразователей, которые находят объяснение в рамках классической теории радикальной полимеризации, ряд наблюдаемых явлений в эти рамки не укладывается и требует постулирования специальных механизмов. В ряде случаев по существу мы имеем дело с истинным катализом (положительным и отрицательным) радикального присоединения, значение которого, вероятно, отнюдь не исчерпывается кругом полимеризационных процессов. Исследования такого рода реакций послужили причиной возрождения интереса к области, которая еще недавно казалась в научном отношении практически исчерпанной. Не исключено, что они вдохнут в неё новую жизнь.

Summary

The paper is concerned with the type of radical polymerization where chain propagation is influenced by additives capable of complex formation. It is demonstrated that such modifiers become components of the activated complex and may also affect the probability of its formation as well as its configuration and nature. This represents a transition from free radical polymerization to complex-radical polymerization. Special attention is directed towards the formation of alternating copolymers. The complexing agent strongly reduces the rate of chain termination in some systems; in such cases polymerization seems to take place *via* 'live chains', resulting in the formation of polymers with exceptionally high molecular weights. The radicals present in such systems can be directly studied by the EPR technique.

The correctness of the proposed mechanism of copolymerization receives support from the quantum-chemical estimation of the relative rates of the elementary chain propagation steps, taking into account donor–acceptor interactions and the stabilization energy of the transition state.

ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., **A13,** 1324, 1971.
[2] Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН СССР, **185,** 342, 1969.

ZUBOV, V. P., VALUEV, L. I., KABANOV, V. A., KARGIN, V. A.: J. Pol. Sci., **A—1, 9,** 833, [3] 1971
[4] В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А**13,** 1305, 1971.
[5] IMOTO, M., OTSU, T., YAMADA, B.: A. Shimizu, Makromol. Chem., **82,** 277, 1965
[6] GAYLORD, N. G., TAKAHASHI, A.: J. Pol. Sci., **B, 6,** 743, 749, 1968
[7] HIROOKA, M., YABUUCHI, H., ISEKI, J., NAKAI, Y.: J. Pol. Sci., **A—1, 6,** 1381, 1968
[8] YABUMOTO, S., ISHII, K., ARITA, K.: J. Pol. Sci., **A—1, 7,** 1577, 1969
[9] PATNIAK, B., TAKAHASHI, A., GAYLORD, N. G.: J. Makromol. Sci.—Chem., **A—4,** 143, 1970
[10] GAYLORD, N. G., ANTROPIUSOVA, H.: J. Pol. Sci., **B, 8,** 183, 1970
[11] PATNIAK, B. K., GAYLORD, N. G.: J. Makromol. Sci.—Chem., **A—5,** 1239, 1971
[12] FURUKAWA, J., KOBAYASHI, E., ISEDA, Y.: J. Pol. Sci., **B, 8,** 47, 1970
[13] PASYNKIEWICZ, S., KURAN, W., DIEM, T.: J. Pol. Sci., **A—1, 7,** 24 11, 1969
[14] IKEGAMI, T., HIRAI, H.: J. Pol. Sci., **A—1, 8,** 195, 1970
[15] TAKAHASHI, A., GAYLORD, N. G.: J. Makromol. Sci.—Chem., **A—4,** 127, 1970
[16] PASYNKIEWICZ, S., DIEM, T., KOROL, A.: Makromol. Chem., **137,** 61, 1970
[17] PASYNKIEWICZ, S., DIEM, T.: Makromol. Chem., **136,** 137, 1970
[18] ZUBOV, V. P.: Pure and Applied Chem., **8,** 69, 1971
[19] А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомол. соед., А-**13,** 1404, 1971.
[20] HANDO, J. B., MORAWETZ, H.: J. Pol. Sci., **C, 4,** 789, 1964
[21] O'DONNELL, J. H., CARVEY, B. Mc., MORAWETZ, H.: J. Am. Chem. Soc., **86,** 2322, 1964
[22] Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А-**14,** 177, 1972.
[23] BOWDEN, M. I., O'DONELL, J. H.: J. Phys. Chem., **72,** 1577, 1968
[24] SAKAI, J., IWASAKI, M.: J. Pol. Sci., **A—1, 7,** 1749, 1969
[25] М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., Б-**12,** 4, 1970.
[26] Г. С. Георгиев, А. А. Панасенко, Э. Юн, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., Б-**11,** 478, 1969.
[27] IWATSUKI, S., YAMASHITA, Y.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **67,** 1470, 1964
[28] IWATSUKI, S., YAMASHITA, Y.: Makromol. Chem., **89,** 205, 1965
[29] ZUTTY, N. L., WILSON, C. W., POTTER, G. H., PRIEST, D. C., WHITWORTH, C. J.: J. Pol. Sci., **A—1, 3,** 2781, 1965
[30] EVANS, M. G., GARDGELY, J., SEAMON, E. C.: J. Pol. Sci., **3,** 866, 1948
[31] YONEZAWA, T., HAYASHI, K. K., NAGATA, C., OKAMURA, S., FUKUI, K.: J. Pol. Sci., **14,** 312, 1954
[32] Х. С. Багдасарьян, «Теория радикальной полимеризации», «Наука», М., 1966.
[33] TURCSANYI, B., TUDOS, F., LADIK, J.: Europ. Polym. J., **6,** 1321, 1970
[34] HAYASHI, K., YONEZAWA, T., NAGATA, C., OKAMURA, S., FUKUI, K.: J. Pol. Sci., **20,** 537, 1956
[35] BAMFORD, C. H., BARB, W. G.: Disc. Farad. Soc., **14,** 208, 1959
[36] KAWABATA, N., TSURUTA, T., FURUKAWA, J.: Makromol. Chem., **51,** 80, 1962
[37] LEWIS, F. M., WALLING, C., CUMMINGS, W., BRIGGS, E. R., WENISCH, W. J.: J. Am. Chem. Soc., **70,** 1527, 1948.
[38] М. В. Базилевский, «Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул», «Химия», М., 1969.
[39] HIGASI, K., BABA, H., REMBAUM, A.: Quantum organic chemistry, «Interscience», N. Y. 1965
[40] COULSON, C. A., STREITWIESSER, A.: Dictionary of π-electron calculation, Pergamon Press, Oxford, 1965
[41] LEVINSON, G. S.: J. Pol. Sci., **60,** 43, 1962
[42] В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., Б-**9,** 667, 1967.
[43] В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **A—11,** 2689, 1969.
[44] TAZUKE, S., OKAMURA, S.: J. Pol. Sci., **B, 5,** 95, 1967
[45] COULSON, C. A., LONGUET-HUGGINS, H. C.: Proc. Roy. Soc., **A—191,** 39, 1947
[46] KABANOV, V. A.: IUPAC International Symposium on Macromolecular Chem., Budapest, 1969, pp. 435—462

В. А. КАБАНОВ: Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 157—168 (1974)

РАВНОВЕСНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАНГИДРИДОВ*

В. ЗВОНАРЖ

(Научно-исследовательский институт синтетических смол и лаков, Пардубице, Чехословакия)

Поступила в редакцию 5. VI. 1973

Полиангидриды получаются взаимодействием дикарбоновых кислот и уксусного ангидрида. На первой ступени образуются смешанные ангидриды дикарбоновой и уксусной кислот, которые в качестве мономера на второй ступени конденсируются в полиангидрид, отщепляя при этом уксусный ангидрид. Реакция в обеих фазах является обратимой, вследствие чего образующийся низкомолекулярный продукт следует удалять перегонкой. Таким образом, кинетика реакции определяется смещением равновесия.

Полагая, что скорость реакции намного больше скорости перегонки, были выведены уравнения, определяющие равновесный состав. Используя данные равновесия пар-жидкость, были определены равновесные константы скорости реакции адипиновой кислоты и уксусного ангидрида, и на их основе рассчитано течение реакции в ходе перегонки. Вычисленные кривые конверсии совпадают с некоторыми экспериментальными данными.

Оптимальные результаты были получены при использовании избытка адипиновой кислоты в начальной нагрузке, к которой далее при перегонке добавляется остальное количество уксусного ангидрида со скоростью, равной скорости отгонки летучих продуктов реакции. В этих условиях выход полиангидрида после окончания синтеза повышается вплоть до 92—93%, а количество непрореагировавшей адипиновой кислоты падает до 0,5—1,5%.

Среди поликонденсационных смол полиангидриды являются интересным примером для изучения общих закономерностей поликонденсационных процессов и их кинетики, а именно в тех случаях поликонденсации, в которых она обусловлена химическим равновесием между исходными и образующимися продуктами.

Полиангидриды известны уже несколько дестков лет; впервые они были получены Карозерсом [1]. Техническое применение полиангидриды приобрели лишь в последние годы. Одним направлением практического применения являются синтетические волокна на основе высокомолекулярных полиангидридов ароматических дикарбоновых кислот. Из опубликованных статей, в основном японскими авторами [2], вытекает, что волокна из ароматических полиангидридов не только термостойкие, но, что особенно интересно,

* (Доклад, прочитанный на IV-ом Микросимпозиуме по Поликонденсации, организованном под патронажем Проблемной Комиссии „Высокомолекулярные Соединения" мультилатерального сотрудничества Академий Наук социалистических стран, Будапешт, 9—14 апреля 1973 г.)

даже водостойкие. Вторым направлением применения можно считать использование среднемолекулярных полиангидридов алифатических дикарбоновых кислот в качестве пластифицирующих отвердителей для эпоксидных смол [3]. В связи с первым и вторым предназначением полиангидриды привлекли определенное внимание и, хотя они пока не внедрены в производство большего масштаба, работы, посвященные изучению их получения, позволили дополнить знания по поликонденсации, а именно, по равновесной поликонденсации.

Как уже было сообщено раньше [4], полиангидриды получаются взаимодействием дикарбоновых кислот и уксусного ангидрида. На первой ступени получаются смешанные ангидриды взятой в реакцию кислоты и уксусной кислоты. На второй ступени отщепляется уксусный ангидрид, как низкомолекулярный летучий побочный продукт. Кроме того можно ожидать, что присутствующая уксусная кислота вступает в реакцию с полиангидридом, ацидолизируя его и понижая его молекулярный вес. Все реакции являются обратимыми, так что общую реакционную схему можно изобразить следующим образом:

$$\underset{(1)}{-COOH} + \underset{(2)}{Ac_2O} \overset{k_1}{\rightleftharpoons} \underset{(3)}{-COOAc} + \underset{(4)}{AcOH} \qquad (1)$$

$$\underset{(3)}{2-COOAc} \overset{k_2}{\rightleftharpoons} \underset{(5)}{-COOOC-} + \underset{(2)}{Ac_2O} \qquad (2)$$

$$\underset{(5)}{-COOOC-} + \underset{(4)}{AcOH} \overset{k_3}{\rightleftharpoons} \underset{(1)}{-COOH} + \underset{(3)}{-COOAc} \qquad (3)$$

Смешанный ангидрид — вещество мало стабильное и относительно реакционноспособное. Поэтому, а также вследствие того, что он включен в целую систему реакций, его в большинстве случаев не удалось выделить в чистом виде из реакционной смеси. Полиангидрид, как правило в макромолекулярной химии, представляет собой смесь полимер-гомологов. Помимо этого, реакционная смесь состоит из не менее чем 4-ех друг на друга очень похожих соединений, т. е. из двух кислот и двух ангидридов, так что анализ такого рода смеси методом, не влияющим на равновесие, является нелегкой задачей [5].

Изучение общего течения указанных выше реакций может быть произведено физико-химическими методами. Так как многие поликонденсационные процессы представляют собой систему обратимых реакций, обобщенный метод решения проблемы синтеза полиангидридов может быть применен и для других типов поликонденсации. В системе обратимых реакций концентрации всех участвующих компонентов должны удовлетворять условиям

равновесия всех реакций одновременно, независимо от того, достигнуто ли стационарное состояние. Так как некоторые вещества могут быть летучими, должно соблюдаться также равновесие жидкость — пар. Если компоненты реагируют и в паровой фазе, то устанавливается также реакционное равновесие и в паровой фазе, с учетом равновесия жидкость — пар. Общую систему параллельных и последовательных обратимых реакций ($j = 1, 2, 3 \ldots b$), включающих соединения $N_i (i = 1, 2, 3 \ldots a)$, можно выразить следующим образом:

$$\left(\sum_{i=1}^{a} p_{ij} N_i\right)_j = 0 \,. \tag{1}$$

Пусть стехиометрические факторы p_{ij} для i-того компонента в j-той реакции имеют положительное значение в правых частях химических уравнений. Тогда для равновесных постоянных K_j в жидкой или паровой фазах получаем выражение:

$$K_j = \exp\left[-\frac{1}{RT}\sum_{i=1}^{a} p_{ij} G_i^0\right] = \prod_{i=1}^{a} (\gamma_i \bar{x}_i)^{p_{ij}} = \prod_{i=1}^{a} \left(\frac{v_i \bar{p}_i}{f_i^0}\right)^{p_{ij}} \tag{2}$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, G_i^0 — функция Гиббса, γ_i — коэффициент активности, x_i — молярная доля, v_i — коэффициент фугитивности, p_i — парциальное давление и f_i^0 — фугитивность чистого компонента i [6]. Штрихом обозначены равновесные величины.

Если реакция протекает только в жидкой фазе, что представляет собой наиболее частый случай в макромолекулярной химии, то крайней правой частью уравнения (2) можно пренебречь и все следующие уравнения упрощаются. Допустим, что превращение в j-той реакции до достижения стационарного состояния соответствует числу молей q_j, тогда число молей непрореагировавших i-того компонента, выраженное через исходное число молей n_i^0, равно:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^{b} p_{ij} q_j \tag{3}$$

и необходимая для расчетов молярная доля:

$$x_i = \frac{n_i^0 + \sum_{j=1}^{b} p_{ij} q_j}{\sum_{i=1}^{a} n_i^0 + \sum_{j=1}^{b} q_j \Delta r_j} \tag{4}$$

где изменение числа молей в реакции:

$$\Delta r_j = \sum_{i=1}^{a} p_{ij}. \tag{5}$$

Если оно равно нулю, то n_i и x_i заменимы друг с другом. Если функция Гиббса не известна, т. е. расчет левой части уравнения (2) не осуществим, то величина K_j может быть вычислена по следующей формуле:

$$K_j = \left(\sum_{i=0}^{a} \bar{n}_i\right)^{-\Delta r_j} \sum_{i=1}^{a} (\gamma_i \bar{n}_i)^{p_{ij}}. \tag{6}$$

Аналогично скорость i-той реакции до достижения стационарного состояния пожет быть выражена системой дифференциальных уравнений первого морядка:

$$\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i}{dt} \equiv \sum_{j=1}^{b(p_{ij}\neq 0)} \frac{p_{ij}}{|p_{ij}|} k_j \left[\prod_{i=1}^{a} n_{i(p_{ij}<0)}^{-p_{ij}} - \frac{1}{K_j} \prod_{i=1}^{a} n_{i(p_{ij}>0)}^{p_{ij}} \right] \tag{7}$$

где k_j — константа скорости реакции в направлении слева направо; скорость обратной реакции определяется постоянной k_j/K_j. Появление двухзначной величины

$$\lim_{p_{ij}\to 0} \frac{p_{ij}}{|p_{ij}|} = \pm 1$$

исключается из расчета условием суммирования $p_{ij} \neq 0$, исключающим соответствующие j. Объем реакционной смеси V можно считать постоянным в первом приближении или вносить коррекцию методом, описанным Сабо—Рети [7].

Таким образом, получаем систему j нелинейных алгебраических уравнений (6), откуда может быть вычислена K_j с помощью итерационных методов. Система $V \leq i$ дифференциальных уравнений (7) первого порядка вычисляется, применяя, например, метод Рунге—Кутта соответствующего порядка. Если, однако, в ходе реакции, или после достижения реакционного равновесия из реакционной смеси выделяется низкомолекулярный летучий побочный продукт, то следует учитывать изменение его концентрации и, в случае смещения реакционного равновесия за счет равновесия жидкость — пар, в систему кинетических уравнений необходимо ввести поправку на убыль компонентов вследствие перегонки.

Пусть зависимость скорости изменения весовой доли w_i от скорости перегонки dD/dt (г·сек$^{-1}$) определяется выражением:

$$\frac{dw_i}{dt} = \frac{dD}{dt} \cdot \frac{dw_i}{dD} = k_D \left(\frac{dD}{dm_i}\right)^{-1} \tag{8}$$

Весовой баланс выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} M_i \Delta n_i = \left[\sum^{W} M_i n_i - (1-c)\Delta D\right] w_i - \left(\sum^{W} M_i n_i\right) w_i(0) = \\ = \left(\sum^{W} M_i n_i\right) \Delta w_i - (1-c) w_i \Delta D \end{aligned} \tag{9}$$

где M_i — молекулярный вес; значение символа c будет пояснено в дальнейшем. Переходя от конечных разниц к дифференциальному выражению и вводя зависимость от времени, получаем:

$$\frac{dn_i}{dt} = k_D \left[\frac{\sum^{w} M_i n_i}{M_i} \left(\frac{dD}{dw_i} \right)^{-1} - \frac{(1-c) n_i}{\sum^{w} M_i n_i} \right] \tag{10}$$

В уравнениях (9) и (10) символ w обозначает сумму, ограниченную только для летучих компонентов.

Применение найденных уравнений можно иллюстрировать примером реакций, протекающих при подготовке полиангидрида. В нашей работе мы занимались только алифатическими полиангидридами α, ω — дикарбоновых кислот, главным образом, адипиновой кислоты. Общим упрощающим условием были приняты выводы Флори [8] относительно одинаковой и независимой от молекулярного веса реактивности карбоксильных групп. На основе этого реакции (1) — (3) выражены в общем виде. Вследствие экспериментальных затруднений до сих пор не удалось определить все характеристики, необходимые для полного расчета, так что настоящие представления и оценки можно считать только приближенными.

Указанные реакции перепишем в общих символах:

$$-N_1 - N_2 + N_3 + N_4 = 0 \tag{1}$$

$$N_2 - 2N_3 + N_5 = 0 \tag{2}$$

$$N_1 + N_3 - N_4 - N_5 = 0 \tag{3}$$

Для всех реакций $\Delta r_j = 0$. Так как $P_1^0 = P_3^0 = P_5^0 = 0$, то в паровой фазе присутствуют только N_2 и N_4, и никакие реакции там не протекают. Стехиометрические факторы p_{ij} получают следующие значения:

$p_{11} = -1$	$p_{21} = -1$	$p_{31} = 1$	$p_{41} = 1$	$p_{51} = 0$
$p_{12} = 0$	$p_{22} = 1$	$p_{32} = -2$	$p_{42} = 0$	$p_{52} = 1$
$p_{13} = 1$	$p_{23} = 0$	$p_{33} = 1$	$p_{43} = -1$	$p_{53} = -1$

Постоянные реакционного равновесия вычисляются на основе (6) по формулам:

$$K_1 = \frac{(n_3^0 + \bar{q}_1 - 2\bar{q}_2 + \bar{q}_3)(n_4^0 + \bar{q}_1 - \bar{q}_3)}{(n_1^0 - \bar{q}_1 + \bar{q}_3)(n_2^0 - \bar{q}_1 + \bar{q}_2)} \cdot \frac{\gamma_3 \gamma_4}{\gamma_1 \gamma_2} \tag{11}$$

$$K_2 = \frac{(n_2^0 - \bar{q}_1 + \bar{q}_2)(n_5^0 + \bar{q}_2 - \bar{q}_3)}{(n_3^0 + \bar{q}_1 - 2\bar{q}_2 + \bar{q}_3)^2} \cdot \frac{\gamma_2 \gamma_5}{\gamma_3^2} \tag{12}$$

$$K_2 = \frac{1}{K_1 K_2} . \tag{13}$$

Постоянная реакции (3) не независима, поэтому величиной $\bar{q}_3$ можно просто пренебречь. В кинетических уравнениях, однако, ее следует ввести в расчет. Из общей формулы (7) и коррекции (10) вытекает:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1\left(n_1 n_2 - \frac{1}{K_1} n_3 n_4\right) + k_3 (n_4 n_5 - K_1 K_2 n_1 n_3) \tag{14}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -k_1\left(n_1 n_2 - \frac{1}{K_1} n_3 n_4\right) + k_2\left(n_3^2 - \frac{1}{K_2} n_2 n_5\right) + k_D\left[\frac{c(1-b)}{M_2} - \frac{n_2}{M_2 n_2 + \alpha M_4 n_4}\right] \tag{15}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = k_1\left(n_1 n_2 - \frac{1}{K_1} n_3 n_4\right) - k_2\left(n_3^2 - \frac{1}{K_2} n_2 n_5\right) + k_3 (n_4 n_5 - K_1 K_2 n_1 n_3) \tag{16}$$

$$\frac{dn_4}{dt} = k_1\left(n_1 n_2 - \frac{1}{K_1} n_3 n_4\right) - k_3 (n_4 n_5 - K_1 K_2 n_1 n_2) + k_D\left(\frac{bc}{M_4} - \frac{\alpha n_4}{M_2 n_2 + \alpha M_4 n_4}\right) \tag{17}$$

$$\frac{dn_5}{dt} = k_2\left(n_3^2 - \frac{1}{K_2} n_2 n_5\right) - k_3 (n_4 n_5 - K_1 K_2 n_1 n_3). \tag{18}$$

Поправка по формуле (10) для дестиллирующей смеси упрощается в случае бинарной смеси уксусная кислота — уксусный ангидрид, имея в виду $\Delta w_2 = -\Delta w_4$:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_D = k_D\left\{-\frac{1}{M_2}[x - y(x)] - \frac{(1-c)\, n_2}{\sum_i^w M_i n_i}\right\} \tag{19}$$

$$\left(\frac{dn_4}{dt}\right)_D = k_D\left\{\frac{1}{M_4}[x - y(x)] - \frac{(1-c)\, n_4}{\sum_i^w M_i n_i}\right\} \tag{20}$$

где $[x - y(x)]$ основа уравнения Рели для перегонки. Для контроля равновесия в получении полиангидридов раньше была получена модификация уравнения Рели [9].

Определение отдельных констант классическим аналитическим путем невозможно. Даже использование спектрофотометрических методов встречается с затруднениями из-за близости полос поглощения. Величину K_1 удалось определить эбуллиометрическим методом [4] в специально приспособленном приборе. Зная состав раствора, молекулярные веса и термодинами-

ческие параметры и предполагая, что значительные превращения достигаются лишь в первой реакции (это предположение оказалось оправдываемым), можно из разницы между теоретической температурой кипения раствора (т. е. в отсутствие реакции между компонентами) и найденной температурой кипения вычислить конверсию, и по формуле (11) величину K_1. Аналогично эбуллиометрии можно использовать криоскопический метод [10, 11].

Другой возможностью является изучение равновесного состава паровой фазы над реакционной смесью [4]. Избыток исходного уксусного ангидрида дает бинарную систему с образующейся уксусной кислотой, состав которой в жидкой и паровой фазах соответствует равновесной диаграмме. В реакционной колбе с обратным холодильником кипятили смесь адипиновой (или другой) кислоты и уксусного ангидрида. После установления реакционного и фазового равновесий холодильник помещали в позицию дестилляционного конденсатора и анализировали первые порции дестиллята. Таким образом, была определена независимо величина K_1; хорошее совпадение данных подтвердило правильность результатов.

Труднее было определить величину K_2. Для этой цели было использовано образование трехкомпонентной системы. Летучий растворитель, не вступающий в реакцию, принимает участие в равновесии жидкость — пар. Так как его количество в растворе можно считать вначале дестилляции постоянным, то можно определить абсолютные концентрации уксусных ангидрида и кислоты в реакционной смеси, а не только их соотношение, как в предыдущем методе [12]. В качестве растворителя был выбран хлорбензол. Таким образом удалось вычислить отдельно конверсии $\bar{q}_1$ и $\bar{q}_2$, а отсюда K_1 и K_2. Для сравнения были проведены эксперименты для непосредственного определения K_2 из реакции полиангидрида с уксусным ангидридом или кислотой. В этих опытах также было найдено удовлетворяющее совпадение. В результате были получены следующие величины:

$$K_1 = 1{,}34 \pm 0{,}11$$

$$K_2 = 0{,}16 \pm 0{,}045$$

$$K_3 = 4{,}7 \pm 1{,}3$$

Константы скорости реакции до сих пор определить не удалось. На основе ориентировочных опытов было выяснено, что реакции протекают относительно быстро, т. е. их скорость сравнима со скоростью дестилляции. В изученных условиях реакционная смесь находится почти в равновесном состоянии. Кроме того было найдено, что экзотермический тепловой эффект реакций (1) — (3) очень мал; оценка его дает величину меньше 1 ккал/моль [12].

С помощью найденных констант равновесия, а также на основе не сложной программы на малой вычислительной машине Юлетт—Паккард 9100 A

был вычислен итерационным методом Мейсснера [13] равновесный состав любой реакционной смеси. Как показано на рис. 1., концентрация уксусной кислоты или смешанного ангидрида достигает максимума не при эквимолярном соотношении уксусного ангидрида и карбоксильных групп, а при молярной доле уксусного ангидрида на 5 мол.% ниже для уксусной кислоты и на 5 мол.% выше для смешанного ангидрида. Максимум последнего не превышает 23 мол.%. Максимум содержания полиангидрида (6 мол.%) достигается при соотношении уксусного ангидрида к адипиновой кислоте, равном

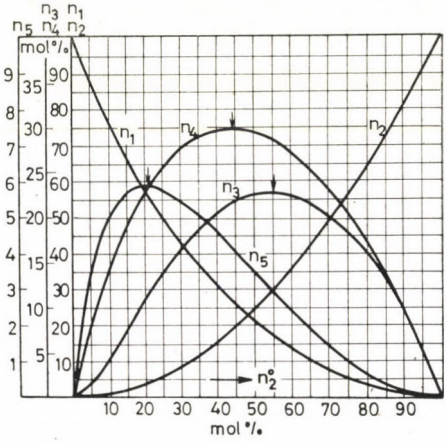


Рис. 1. Равновесный состав реакционной смеси, исходя из n_2^0 мол.%-ов уксусного ангидрида и 1 — n_2^0 мол.%-ов адипиновой кислоты.

1 : 2. Помимо этого очевидно, что превращение уксусного ангидрида быстро растет с его убывающим исходным содержанием.

Из расчета вытекает, что выход полиангидрида не высок и для технических целей не достаточен. Его дальнейшее увеличение может быть достигнуто смещением равновесия в желаемом направлении за счет удаления уксусной кислоты или использования избытка одного из исходных компонентов. Однако, уксусная кислота дестиллируется только в виде бинарной смеси с уксусным ангидридом и их полное разделение является невозможным. Избыток уксусного ангидрида повышает выход полиангидрида, но одновременно с этим и потери реактива. Другой возможностью является использование избытка дикарбоновой кислоты с постоянным добавлением уксусного ангидрида в количестве, необходимом для реакции, во время отгонки бинарной смеси [14]. Преимущества этого процесса очевидны: избыток дикарбоновой ксилоты повышает превращение уксусного ангидрида, так что перегонкой удаляется почти чистая уксусная кислота (т. е. почти без потерь ангид-

рида). Кроме того, выход полиангидрида должен повышаться в присутствии меньшего количества уксусного ангидрида.

Для проверки и сравнения предложенного процесса с прямым синтезом был рассчитан ход реакции в течение перегонки без или с параллельным добавлением уксусного ангидрида. Полный расчет на основе уравнений (14)—(18) нельзя осуществить, т. к. не известны константы скорости. Для упрощения расчета предполагали, что в произвольный момент времени устанавливается реакционное равновесие, а также бинарное равновесие жидкость — пар. Помимо этого, полагается идеальное поведение смеси уксусная кислота — уксусный ангидрид. Расчет был осуществлен ступенчато: каждая ступень состояла из отгонки достаточно малой части бинарной смеси ΔD и из возобновления реакционного равновесия [15]. Из уравнений (11) и (12) были вычислены $\bar{q}_1$ и $\bar{q}_2$, а затем n_i, предполагая $\bar{q}_3 = 0$ и $\gamma_i = 1$. Зависимость изменения числа молей была отнесена не ко времени, а к количеству дестиллята D. Поэтому скорость добавки уксусного ангидрида, содержащего уксусную кислоту с весовой долей b следует также относить к количеству дестиллята. Это выражается фактором c — отношением добавки к дестилляту. Упомянутое раньше модифицированное уравнение Рели можно выразить следующим образом:

для $c < 1$

$$(1-c)\frac{\Delta D}{M_2 n_2^0 + M_4 n_4^0} = 1 - \frac{g[w_{4(s^0)}]}{g[w_{4(s)}]} \tag{21}$$

для $c = 1$

$$\frac{\Delta D}{M_2 n_2^0 + M_4 n_4^0} = h[w_{4(s^0)}] - h[w_{4(s)}] \tag{22}$$

где $w_{4(s)}$ — искомое решение s-той ступени, на основе которого можно определить новый равновесный состав $n_{i(s+1)}$. Функции g и h в уравнениях (21) и (22) определяются величинами b, c и коэффициентом относительной летучести (фактором сепарации) α:

$$g(w_4) = \left(\frac{a + p - A_2 w_4}{a - p - A_2 w_4}\right)^{A_1} [(a + p - A_2 w_4)(a - p - A_2 w_4)]^{A_3} \tag{23}$$

$$h(w_4) = A_4 w_4 + A_5 \lg |A_6 w_4 - b| \tag{24}$$

$$a = (\alpha - 1)(1 - bc) \qquad p = \sqrt{a^2 - 2A_2 bc}$$

$$A_1 = \frac{2(1-c) + a}{2p} \qquad A_4 = \frac{\alpha - 1}{A_6}$$

$$A_2 = 2(1-c)(\alpha - 1) \qquad A_5 = \frac{\alpha}{A_6^2}$$

$$A_3 = 1/2 \qquad A_6 = (\alpha - 1)(1 - b) + 1.$$

Вычислением величины $n_{i(s+1)}$ заканчивается расчет одного шага:

$$n_{1(s+1)} = n_{1(s)} - \bar{q}_{1(s+1)} \tag{25}$$

$$n_{2(s+1)} = \left[n_{2(s)} + n_{4(s)} \frac{M_4}{M_2} - (1-c) \frac{\Delta D_{(s)}}{M_2} 1(1 - w_{4(s)}) - \right.$$

$$\left. - \bar{q}_{1(s+1)} + \bar{q}_{2(s+1)} \right. \tag{26}$$

$$n_{3(s+1)} = n_{3(s)} + \bar{q}_{1(s+1)} - 2\bar{q}_{2(s+1)} \tag{27}$$

$$n_{4(s+1)} = \left[n_{4(s)} + n_{2(s)} \frac{M_2}{M_4} - (1-c) \frac{\Delta D_{(s)}}{M_4} \right] w_{4(s)} + \bar{q}_{1(s+1)}$$

$$n_{5(s+1)} = n_{5(s)} + \bar{q}_{2(s+1)} \tag{29}$$

Средняя числовая степень полимеризации $\bar{P}_0$ образующегося полиангидрида определяется простой формулой:

$$\bar{P}_0 = \frac{2\bar{n}_5}{\bar{n}_1 + \bar{n}_3} + 1 \tag{30}$$

причем $\bar{n}_2$ и $\bar{n}_4$ также должны отвечать условиям равновесия.

Для практического расчета была создана циклическая программа в бесконечной форме (кроме пуска и повторения круга) и использована та же самая вычислительная машина Юлетт—Паккард 9100 А с присоединением периферийного оборудования (внешняя память, координатограф). В результате была получена графическая запись кривых зависимости числа молей отдельных компонентов от количества дестиллята. Из полученных данных вытекает, что присутствие уксусной кислоты всегда ухудшает выход. Выход полиангидрида главным образом обусловлен соотношением суммарно добавленного уксусного ангидрида к исходному количеству адипиновой кислоты, как это видно из рис. 2. Количество непрореагировавшей кислоты понижается с возрастающим объемом уксусного ангидрида; выход полиангидрида, однако, проходит через максимум. Оптимальное соотношение уксусного ангидрида к адипиновой кислоте равно 3 : 1. Наличие максимума вызвано одновременным возрастанием выхода смешанного ангидрида. Наилучшие результаты могут быть достигнуты применением загрузки смеси адипиновой кислоты и уксусного ангидрида, содержащей приблизительно 20 мол.% последнего, и добавляя остаток уксусного ангидрида до указанного оптимального отношения со скоростью, равной скорости перегонки ($c = 1$). После полной отгонки летучих компонентов, при минимализированном расходе уксусного ангидрида получаем выход 92—93%. Степень полимеризации продукта колеблется в пределах с 12 до 14. Типичный ход реакции представлен на

рис. 3. Удовлетворительное совпадение вычисленных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что общий подход и принятые в расчетах приближения являются справедливыми.

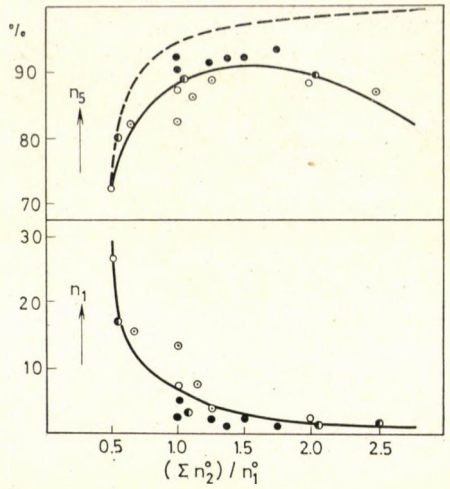


Рис. 2. Зависимость превращения в % непрореагировавших карбоксильных групп (n_1) и в % ангидридных связей (n_5) от молярного отношения расходуемого уксусного ангидрида к исходному количеству карбоксильных групп:

○ — $c = 0$, ⊙ — $c = 0{,}2$, ◐ — $c = 0{,}5$, ● — $c = 1{,}0$

(Пунктир представляет зеркальное изображение нижней кривой.)

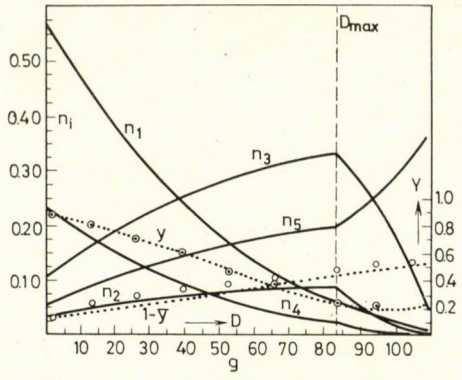


Рис. 3. Зависимость n_i в реакционной смеси, мгновенного содержания уксусной кислоты y и суммарного содержания уксусного ангидрида $1 - \bar{y}$ в дестилляте (пунктир) от количества дестиллята D. Вертикальный пунктир соответствует окончанию добавления уксусного ангидрида. Исходные данные: $n_1^0 = 0{,}790$, $n_2^0 = 0{,}197$, $n_4^0 = 0{,}013$, $c = 1{,}0$ до D_{max}, затем $c = 0$, $D_{max} = 83{,}42$. Кривые были вычислены; точки изображают экспериментальные данные.

Zusammenfassung

Polyanhydride werden durch die Reaktion zwischen Dicarbonsäuren und Essigsäureanhydrid gebildet. In der ersten Stufe entstehen Mischanhydride der Dicarbonsäure und Essigsäure; dieses Monomere wird dann in der zweiten Stufe durch Polykondensation unter Abspaltung des Essigsäureanhydrids in Polyanhydride umgesetzt. Die beiden Reaktionsstufen sind reversibel und deshalb muß das niedermolekulare Beiprodukt durch Abdestillieren entfernt werden. Die Reaktionskinetik wird also durch Gleichgewichtsverschiebung bestimmt.

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit viel größer ist als die Destillationsgeschwindigkeit, wurden die die Gleichgewichtszusammensetzung bestimmenden Gleichungen abgeleitet. Unter Anwendung der mit Hilfe der Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte gefundenen Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen für Adipinsäure und Essigsäureanhydrid wurde der Ablauf der Reaktion während der Destillation berechnet. Die berechneten Konversionskurven stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die auf Grund einiger zugänglichen Daten experimentell gefunden wurden.

Optimale Ergebnisse werden erreicht, wenn man im Anfangsansatz einen Überschuß an Adipinsäre benützt, wozu dann die übrige Menge des Essigsäureanhydrids zugetropft wird und zwar mit derselben Geschwindigkeit, mit der die flüchtigen Beiprodukte abdestilliert werden. Unter diesen Umständen steigt die Ausbeute des Polyanhydrids nach Abschluß der Synthese auf 92—93%, die Menge der nicht umgesetzten Adipinsäure sinkt auf 0,5—1,5%.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Mark, H., Whitby, G. S.: Collected Papers of W. H. Carothers on High Polymeric Substances, New York 1946
[2] Yoda, N.: Makromol. Chemie, **32,** 1 (1959)
[3] Zvonař, V.: Plastiques Modernes et Elastomères **24,**, No. 7, 165 (1972)
[4] Zvonař, V., Mandik, L.: Coll. Czech. Chem. Comm., **36,** 1397 (1971)
[5] Zvonař, V., Klaban, J., Krejcar, E.: Chemický průmysl, **18,** 407 (1968)
[6] Sanderson, R. V., Chien, H. H. Y.: Ind. Eng. Chem., Process Design Development, **12,** 81 (1973)
[7] Szabó-Réthy, E.: European Polymer J., **7,** 1485 (1971)
[8] Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry. (Ithaca, 1953)
[9] Zvonař, V.: Chemicky prumysl, **22,** 603 (1972)
[10] Приз, М. Н., Стецюк, М. Ф., Мошинский, Л. Я., Романцевич, М. К., Иванова, В. И.: Пластические Массы, № **9,** 25 (1970)
[11] Zvonař, V.: Plaste und Kautschuk, **18,** 584 (1971)
[12] Zvonař, V.: Coll. Czech. Chem. Comm., **37,** 679 (1972)
[13] Meissner, H. P.: Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **8,** 659 (1969)
[14] Zvonař, V.: Čs. patent, 124 968 (1966)
[15] Zvonař, V.: Coll. Czech. Chem. Comm. **38,** 2187, (1973)

В. ЗВОНАРЖ: Научно-Исследовательский институт синтетических смол и лаков, Пардубице, Чехословакия.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 169—189 (1974)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ) ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ (БГМФК) И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ*

Г. БОРИСОВ и ИВ. ДЕВЕДЖИЕВ
(Академия Наук Болгарии, София)

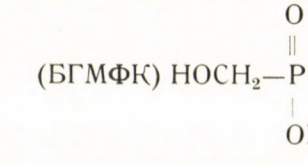
Поступила в редакцию 5. VI. 1973

В статье излагаются результаты весьма обширного систематического исслевания, проведенного в целях получения *p*-содержащих полимеров на основе бис-(гидроксиметил)-фосфиновой кислоты. Получено большое число олигомеров, полимеров и кополимеров. Все полученные продукты были тщательно охарактеризованы по элементарному составу, по числу концевых групп, по ИК спектрам и с помощью других физикохимических методов. Полученные продукты обладают — в зависимости от их состава — более или менее выраженными самозатухающими свойствами.

В 1960 г. К. А. Петров и сотрудники [1] синтезировали бис(карбоксифенил)-фосфиновую кислоту и использовали ее для синтеза полиэфиров [2] путем переэтерификации ее диметилового сложного эфира гликолями. Характерной особенностью полиэфиров является наличие свободной P—OH группы, что делает их растворимыми в щелочах. Из этих растворов можно провести образование волокон. В некоторых [3, 4] патентах бис(*p*-карбоксифенил)-фосфиновая кислота была предложена в качестве модифицирующего агента некоторых полимеров, улучшающего их способность к окрашиванию. Обращается внимание на то, что полиэфиры, синтезированные на основе бис(*p*-карбоксифенил)фосфиновой кислоты обладают высокой устойчивостью по отношению к истиранию.

На эти интересные и специфические свойства обратили внимание исследователи в поисках доступного и дешевого сырья для синтеза полифункциональных фосфиновых кислот, которые могли бы использоваться при синтезе фосфорсодержащих полимеров.

Таким соединением является бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота



(БГМФК) $HOCH_2—P(=O)(OH)—CH_2OH$. Как показывает формула, эта кислота содер-

* (Доклад, прочитанный на IV-ом Микросимпозиуме по Поликонденсации, организованном под патронажем Проблемной Комиссии „Высокомолекулярные Соединения" мультилатерального сотрудничества Академий Наук социалистических стран. Будапешт, 9—14 апреля 1973 г.)

жит две митилольные гидроксильные группы и гидроксильную группу, непосредственно связанную с атомом фосфора, что делает ее одноосновной кислотой со средней степенью диссоциации (pK около 1,1 по аналогии с (5)).

Бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота получена в 1930 г A. Hoffman [6] при взаимодействии хлорида тетраметилолфосфония с карбонатом натрия по реакции:

$$(HOCH_2)_4PCl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow (HOCH_2)_2P(=O)-OH + 4CH_2O + H_2 + CO_2$$

В течение 30 лет она находилась в забвении и не использовалась исследователями. Лишь в 1962 г Кузнецов и Шермергорн [7] синтезируют на ее основе фосфорсодержащие фенолформальдегидные смолы, что является первой попыткой использовать БГМФК для синтезирования полимеров. В 1963 г. Б. Иванов и Т. Карпова [8], используя труды I. Ville [9] и последние исследования Хорака [10], касающиеся взаимодействия P—H связей с альдегидами, предложили метод синтеза кислоты, основывающийся на взаимодействии гипофосфита натрия с параформом при повышенном давлении. Выход БГМФК при получении по этому методу почти количественный. Таким способом и особенно после усовершенствования метода Иванова для получения этой кислоты [11], БГМФК стала легко доступным продуктом, получаемым из дешевых, производимых в промышленных масштабах, исходных веществ — тетраметиломфосфонии хлорида или гипофосфористой кислоты и параформа.

Совсем недавно был выдан патент на новый метод получения этой кислоты из желтого фосфора, метанола и формальдегида [12]. БГМФК не обладает биологической активностью, а токсичность ее относительно слаба [11], что делает работу с ней безопасной. Ее нельзя дистиллировать, но можно легко очистить ее кватернерную анилиновую соль. Водородные атомы метилольных гидроксильных групп частично протонизированы, благодаря чему могут быть замещены на натрий [8].

За сравнительно короткий отрезок времени был получен ряд производных БГМФК. Важнейшим из них является бис(галогенметил)фосфиновая кислота и ее галогенид. Создано несколько методов галогенирования кислоты [13—15], причем в качестве галогенирующих агентов используются тионилхлорид, пятихлористый фосфор или пятибромистый фосфор. K. Moedritzer [16] хлорирует ангидрид БГМФК пятихлористым фосфором, в результате чего получается хлорид бис(хлорметил) фосфиновой кислоты. Из него и спиртов по известным методам получены сложные эфиры [11, 17, 18]. Из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты или P-алкиловых сложных эфиров синтезированы алкиловые сложные эфиры [19], производные малонового сложного эфира [20]. Получены N-алкил(аминометил)фосфиновая кислота [21], ее

сложные эфиры [22, 23], а также Р-амиды [24]. Из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты с петосульфидом фосфора получен тиоаналог кислоты [25], изучено взаимодействие ее с альдегидами [26]. Исследовано взаимодействие хлорида бис(хлорметил)фосфиновой кислоты с магнийорганическими соединениями, причем получаются соответствующие диалкилфосфиновые окиси [27].

При взаимодействии бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты с аллилбромидом в щелочной среде, после последующего подкисления, получается бис(аллилоксиметил)фосфиновая кислота [28]. Путем конденсации БГМФК с хлоруксусной кислотой в щелочной среде и последующей этерификации метанолом были получены сложные эфиры бис(метоксикарбонилметоксиметил)фосфиновой кислоты [29]. Конденсацией натриевых фенолятов с бис(хлорметил)фосфиновой кислотой были получены бис(арилоксиметил)фосфиновые кислоты [30].

Бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота содержит две метилольные гидроксильные группы и Р—ОН группу, реакционноспособные по отношению к изоцианатам. Б. Иванов и сотр. [31] получили линейные или сетчатые полиуретаны при взаимодействии БГМФК с 2,4-толуилендиизоцианатом или с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Они же [32] доказывают, что переэтерификация БГМФК с диметилтерефталатом не идет. В этой же работе показано, что можно получить сополиэфиры переэтерификацией БГМФК с этиленгликолем и диметилтерефталатом, причем доказывается, что Р—ОН группа не участвует в реакции переэтерификации.

Е. В. Кузнецов и сотрудники [33] получили фосфорсодержащие полисульфонаты при взаимодействии БГМФК с ароматическими дисульфохлоридами.

Для повышения огнестойкости целлюлозных материалов их обрабатывали водными растворами полифосфонатфосфиновых соединений, полученных при взаимодействии БГМФК с дихлорангидридами алкил(арил)фосфоновых кислот [34]. Другие авторы [35, 36] предлагают использовать бис(хлорметил) фосфиновую кислоту для импрегнирования хлопчатобумажных и целлюлозных материалов и тканей, причем последние приобретают повышенную термо- и влагоустойчивость, повышенную огнестойкость и ионообменные свойства.

Из бис(аллилоксиметил)фосфиновой кислоты и метилметакрилата получены сополимеры [37, 38], имеющие пространственную сетчатую структуру и каучукоподобные свойства.

Из бис(феноксиметил)фосфиновой кислоты конденсацией с формальдегидом И. Шермергорн и сотр. [39] получили катиониты, отличающиеся хорошими механическими свойствами.

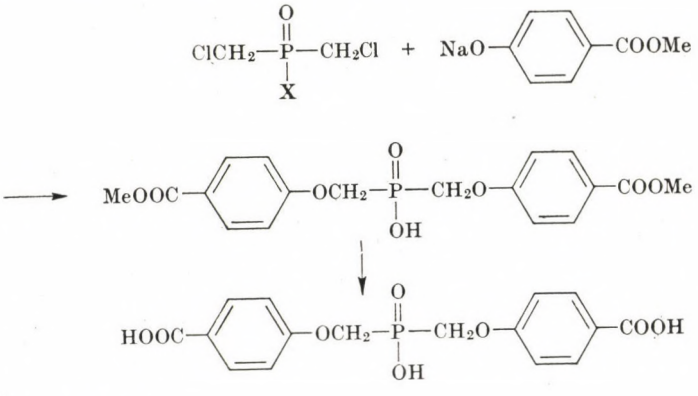
Сделанный краткий литературный обзор позволяет заметить ясно выраженную тенденцию использования бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты

и ее производных в качестве мономеров для синтеза полимеров, а также и для модификации свойств известных уже полимеров.

Продукты, способные к полимеризации, полученные при этерификации бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты с акриловой или метакриловой кислотами, а также полученные из них полимеры обладают слабой устойчивостью к гидролизу [40]. Заслуживает внимания синтез мономеров и олигомеров из бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты и ее производных с этерифицированными метилольными группами. Можно было ожидать, что они будут более удобными для работы и устойчивее по отношению к гидролизу.

Исходя из результатов, полученных Петровым и сотрудниками [1], а также Цветковым и сотр. [41, 42] по получению фосфорсодержащих дикарбоновых кислот и полимеров на их основе были проведены эксперименты по замене атомов хлора в бис(хлорметил)фосфиновой кислоте радикалами, содержащими функциональные группы.

Для синтеза дикарбоновой кислоты использовалась натриевая соль метилового сложного эфира р-гидроксибензойной кислоты и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты. При этом получили бис(*p*-метоксикарбонилфеноксиметил)фосфиновую кислоту (БМКФК). Атомы хлора в хлорзамещенных фосфиновых кислотах и окисях отличаются значительно меньшей подвижностью по сравнению с атомами хлора алкилалогенидов, что является результатом электрофильного эффекта фосфорильной группы. Замена их другими функциональными группами или радикалами требует более жестких условий реакции — повышенной температуры, более продолжительного времени взаимодействия, а в некоторых случаях и специальных растворителей.



X = ONa, OMe

Бис(р-метоксикарбонилфеноксиметил)фосфиновая кислота получается с выходом 40% при 165° и продолжительном нагревании натриевых солей бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и метилового сложного эфира *p*-гидроксибензойной кислоты в автоклаве, в среде абсолютного метанола.

В отличие от замены атомов хлора в бис(хлорметил)метилфосфиновой окиси метоксикарбонилфеноксигруппами [41], которая проходит относительно легко (выход 70%) в ксилоле при обычном давлении, замена атомов хлора такими же группами в бис(хлорметил)фосфиновой кислоте или в ее натриевой соли в таких растворителях как ксилол, метанол, вода и диметилформамид при их температуре кипения не была осуществлена. Вероятно более слабая подвижность атомов хлора в этом случае обуславливается электрофильным эффектом атома фосфора, что является результатом наличия более электроотрицательного заместителя —OH вместо $-CH_3$ у атома фосфора.

Если вместо натриевой соли бис(хлорметил)фосфиновой кислоты использовать ее метиловый сложный эфир, выход БМКФК составляет 65%. БМКФК можно получить из сложного эфира и при обычном давлении в диметилформамиде при его температуре кипения, но выход в этом случае низок — 23%. Нужно отметить, что метоксильные группы в обоих случаях омыляются, вероятно в процессе изолирования.

БМКФК [43] охарактеризована данными элементарного анализа, кислотным числом и ИК спектром (табл. 1).

Таблица I

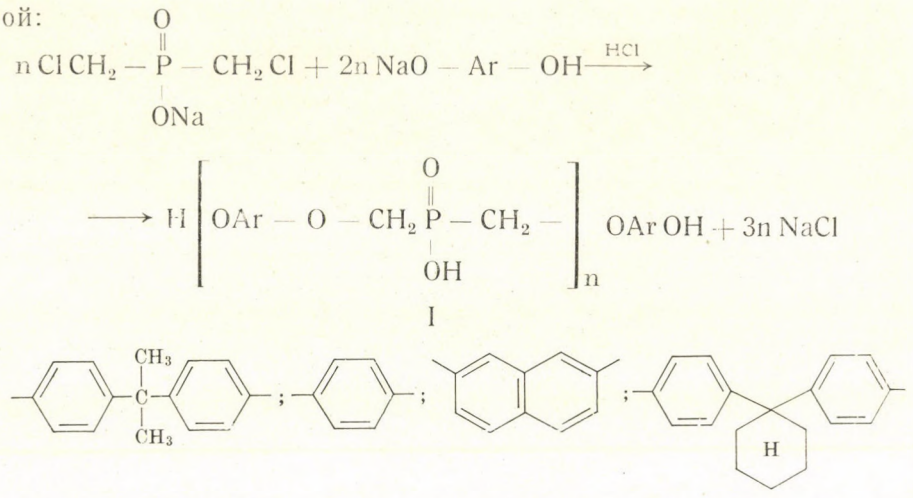
Соединение	Кислот. число		% P		% C		% H	
	вычислено	найдено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
БМКФК	142,1	144,2	7,77	7,86	55,2	54,82	5,1	4,82
БКФК	459	463,3	8,27	8,44	—	—	—	—

Омылением щелочным раствором едкого кали БМКФК переводится в бис(*p*-карбоксифеноксиметил)фосфиновую кислоту (БКФК), охарактеризованную данными элементарного анализа, кислотным числом и ИК спектром (табл. I).

Бис(хлорметил)фосфиновая кислота является полифункциональным соединением, удобным для синтеза олигомеров. Из подобной ей окиси бис(хлорметил)метилфосфина [44] конденсацией с бифенолами получены олигомеры с конечными фенольными гидроксильными группами.

Мы поставили своей целью получение олигомеров, содержащих конечные гидроксильные группы, из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и бифенолов. Олигомеры были получены [45] с выходом выше 88% при взаимодействии натриевой соли бис(хлорметил)фосфиновой кислоты с натриевой солью бифенола, полученной при использовании мольных соотношений едкого натра и бифенола 1 : 1 с последующим подкислением в соответствии со

схемой:



I

Ar:

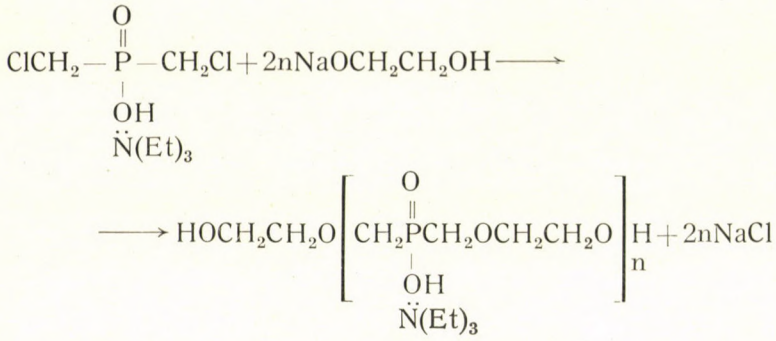
Для синтеза использованы бифенолы диан, гидрохинон, 2,7-дигидроксинафталин и 1,1(4,4-диоксидифенил)циклогексан. Замена атомов хлора в бис(хлорметил)фосфиновой кислоте оксифениловыми радикалами проводится при 160°, при продолжительном нагревании водных растворов реагирующих компонентов в автоклаве, в отличие от значительно более мягких условий получения подобных олигомеров, цитированных в [44]. Синтезированные вещества являются твердыми смолоподобными продуктами, растворимыми в органических и неорганических основаниях, но не растворимыми в спиртах, воде, эфире, бензоле, хлороформе и др. обычных органических растворителях. Они не содержат хлора.

Попытки определения гидроксильного числа продуктов ацетилированием или по методу Церевитинова оказались неуспешными из-за неизученного еще участия P—OH группы в этих реакциях. Потенциометрическим титрованием обратным способом были определены кислотные числа олигомеров. Полученные величины соответствуют ф-ле I-где равны или очень близки к 1.

Для определения числа P—OH групп в элементарном звене полученных олигомеров, кроме кислотного числа, был использован и новый метод, основывающийся на реакции с изоцианатами. Известно, что при взаимодействии P—OH групп с изоцианатами отделяется двуокись углерода [47, 48]. Количество выделенной двуокиси углерода соответствует количеству P—OH групп в исследованном соединении. Путем улавливания выделенной при реакции двуокиси углерода в приемнике (трубочка с натроназбестом) и количественного определения его можно определить число P—OH групп. Определенные таким образом величины n равны или очень близки к 1.

Олигомеры охарактеризованы ИК спектрами и данными элементарного анализа. В таблице 2 приведены некоторые свойства олигомеров, их кислотные числа и результаты количественного определения фосфора.

Из кватернерной триэтиламиновой соли бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и натриевой соли этиленгликоля, полученной при взаимодействии едкого натра с этиленгликолем при мольных отношениях 1 : 1, был синтезирован олигомер по схеме:



Реакция проходит за 5 часов при 130° в ксилоле в автоклаве. Ксилол отгоняется, остаток подкисляется соляной кислотой и экстрагируется этиловым эфиром. После устранения эфира получается продукт, представляющий собой бледно-желтое масло, с выходом 21%.

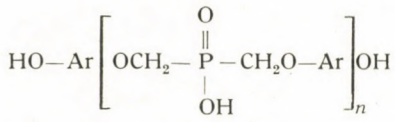
В ИК спектре полученного олигомера присутствуют полосы поглощения P=O при 1250 $см^{-1}$, P—CH_2– при 1320 $см^{-1}$, эфирной группы при 1040 $см^{-1}$, OH при 3400 $см^{-1}$. Кислотное число и элементарный анализ (табл. 2) полученного олигомера показывают, что n по формуле II равно или очень близко к 1.

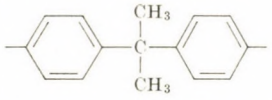
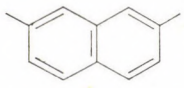
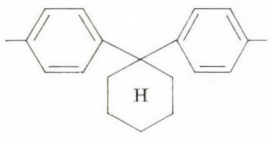
Попытки замены атомов хлора в бис(хлорметил)фосфиновой кислоте, ее натриевой соли или триэтиламиновой соли при взаимодействии их с гликолятами натрия в диметилформамиде, бензоле, метаноле или соответствующем гликоле при обычных условиях реакции или при повышенном давлении не дали положительных результатов. Синтез не был осуществлен и при использовании в качестве исходных веществ метилового сложного эфира бис(хлорметил)фосфиновой кислоты, бис(иодметил)фосфиновой кислоты, ее натриевой или триэтиламиновой соли при вышеуказанных условиях реакции.

Синтезированная и охарактеризованная нами бис(*p*-метоксикарбонилфеноксиметил)фосфиновая кислота (БМКФК) является диметиловым сложным эфиром симметричной дикарбоновой кислоты, удобной для получения полиэфиров поликонденсацией. В нашей лаборатории [41] из подобной кислоты-окиси бис(*p*-метоксикарбонилфеноксиметил)метилфосфина- и диолов получены полиэфиры, сополиэфиры и др. Полиэфиры, полученные из БМКФК и диолов, будут обладать кислыми свойствами, обусловленными наличием P—OH групп.

Переэтерификация была проведена в расплаве, в атмосфере азота при наличии катализатора ацетата цинка [43]. Фосфорсодержащие полиэфиры представляют собой бесцветные порошки, которые не растворяются в обыч-

Таблица II



Ar	Условное наимен.	Выход %	Т пл. °С	% P		Кислот. число	
				найден.	вычисл.	найден.	вычисл.
	ФОД	92	92—105	6,19	5,77	102,9	102,1
	ФОХ	86	144—156	9,74	10,0	177,4	180,6
	ФОН	90	148—159	8,18	8,2	135	136
	ФОЦ	81	103—106	4,9	4,94	91,8	92
$-CH_2CH_2-$	ФОГ	21	—	14,2	14,5	265	262

ных органических растворителях. Растворяются в органических и неорганических основаниях при нагревании. Из их расплавов можно вытягивать нити. Нити можно вытягивать и из их щелочных растворов после последующего подкисления. Полиэфиры трудно зажигаются и перестают гореть, если их вынести из огня.

На табл. 3 и рис. 1 приведены некоторые характерные свойства полиэфиров. Рис. 1 показывает, что они начинают разлагаться при температуре около 300°. Более термоустойчивыми является полиэфир этиленгликоля, который при 500 °С разложился на 50%.

Было интересно получить сополиэфиры из БМКФК, диметилтерефталата или диметилсебацината и этиленгликоля и исследовать свойства полученных продуктов в зависимости от процентного содержания фосфорного компонента.

Сополимеры получены переэтерификацией в расплаве и азотной атмосфере, в присутствии ацетата натрия [46]. Их растворы в диметилформамиде или пиридине образуют пленки, а из их расплавов можно вытягивать нити.

Таблица III

$$\left[-OC-C_6H_4-OCH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}-CH_2O-C_6H_4-OCO-R-O-\right]_n$$

R	Выход	Т пл. °С	% P		Кислот. число		η сп./С 5% ДМФА
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$-CH_2CH_2-$	88	315	8,06	7,86	167	143	0,054
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$	84	304	7,57	7,38	153	134	0,065
$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	82	286	7,31	6,9	158	125	0,082
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	86	305	6,82	7,1	153	129	0,052
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$	82	292	6,74	6,4	141	108	0,056

Некоторые из свойств полученных сополиэфиров даны в таблицах 4 и 5 и на рис. 2, 3 и 4. На рис. 2 даны кривые, полученные при турбидиметрическом титровании полимеров. Характер кривых показывает, что в действительности получены сополимеры.

Как показывают кривые на рис. 3 и 4, термоустойчивость зависит от количественного содержания фосфорного компонента.

Сополимеры обладают самозатухающими свойствами. Тогда как гомополимеры, не содержащие фосфора, легко зажигаются и полностью сгорают, 5 мол. % содержания фосфорного компонента дает видимый самозатухающий эффект, 10 мол. % и более приводят к самозатуханию через 4—8 сек после удаления из пламени.

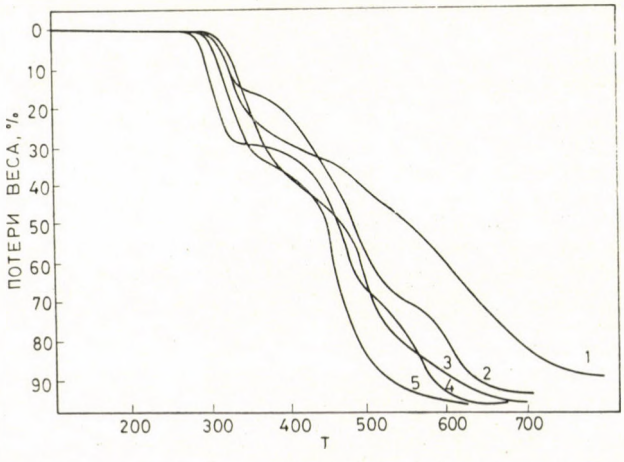


Рис. 1. Кривые термодеструкций полиэфиров из бис(*p*-метоксикарбонилфеноксиметил)-фосфиновой кислоты и этиленгликоля — 1; бутандиола — 2; гександиола — 3; диэтиленгликоля — 4; триэтиленгликоля — 5.

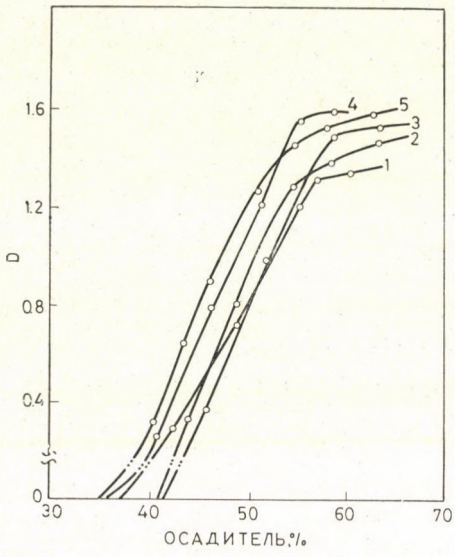


Рис. 2. Кривые турбодиметрического титрування сополимеров из диметилсебацината, этиленгликоля и: 50% бис (*p*-метоксикарбонилфеноксиметил) фосфиновой кислоты (БМКФК) — 1; 30% — 2; 20% — 3; 10% — 4; 5% — 5.

Найденные значения вязкости полученных полиэфиров низки. Причина этого явления может заключаться в том, что при изолировании они растворяются в едком натре при нагревании. Во время этого в принципе возможны и деструктивные реакции. Кроме того они содержат в своей молекуле фосфиновые группы $(-OCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{P}}CH_2-)$, что несомненно влияет на подвижность эле-

Таблица IV

Сополимеры ПЭС и БМКФК

мол. % фосфор. компонента	Выход %	Т пл. °С	η сп./С 0,5 g/dl разт. ДМФА
100	88	315	0,054
50	80	142	0,081
30	74	132	0,095
20	82	121	0,059
10	74	108	0,052
5	65	76	0,063
0	71	66	0,21

Таблица V

Сополиэфиры ПЭТФ и БМКФК

мол. % фосфор. компонента	Выход %	Т пл. °С	η сп./С 0,5 g/dl ДМФА
100	88	315	0,054
50	74	264	0,059
30	65	246	0,052
20	66	223	0,044
10	65	232	0,055
5	57	243	0,044
0	66	256	0,05

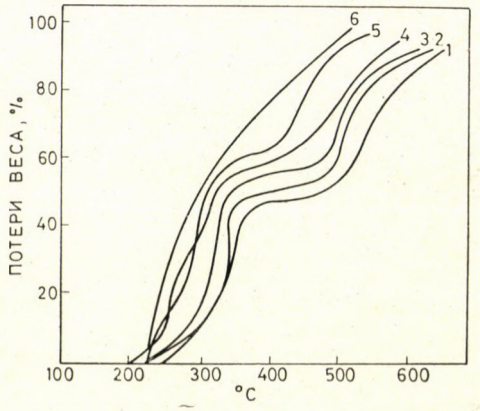


Рис. 3. Кривые термодеструкций полиэтилентерефталата — 6 и сополимеров с: 50% бис (*p*-метоксикарбонилфеноксиметил) фосфиновой кислоты — 1; 30% — 2; 20% — 3; 10% — 4; 5% — 5.

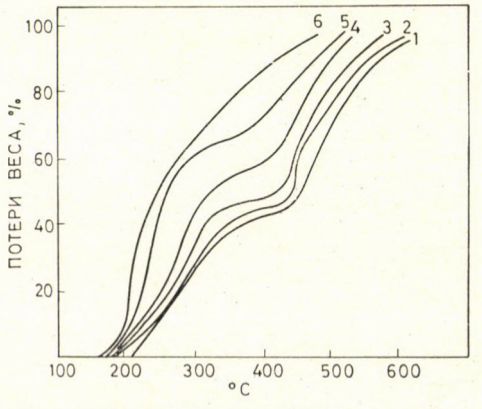
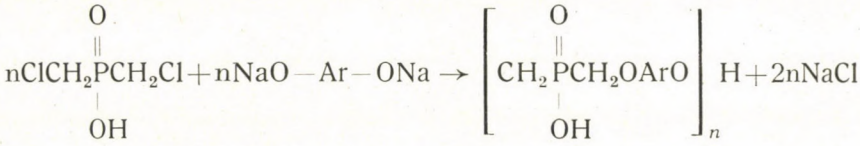


Рис. 4. Кривые термодеструкций полиэтиленсебацината — 6 и сополимеров с: 50% бис (*p*-метоксикарбонилфеноксиметил) фосфиновой кислоты — 1; 30% — 2; 20% — 3; 10% — 4; 5% — 5.

ментарных сегментов в макромолекуле, а также и на текучесть основных диметилформамидных растворов.

Если при взаимодействии бис(хлорметил)фосфиновой кислоты с дифенолами используются стехиометричные количества или избыток кислоты и избыток едкого натра, получаются полимеры по схеме:



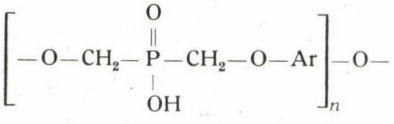
Реакция идет при 165° при продолжительном нагревании воднощелочных растворов компонентов в автоклаве. После подкисления конц. HCl выпадает осадок, промывается обильно водой и сушится. Для синтеза полиарилатов использовались бифенолы диан и гидрохинон. Они получаются и в среде диметилформамида при условиях получения их в водно-спиртовой среде.

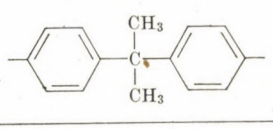
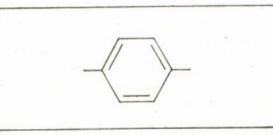
В ИК спектрах полученных продуктов присутствуют полосы поглощения, характерные для P=O при 1250 $см^{-1}$, P—CH_2 при 1320 $см^{-1}$, 1,4-замещенного бензольного ядра при 1615 и 1100 $см^{-1}$, эфирная связь у ароматического углерода C—O—C при 1270—1230 $см^{-1}$ отчасти перекрывается полосой поглощения фосфорильной группы.

Некоторые характерные свойства полиэфиров даны в таблице 6.

Из расплавов полученных полимеров можно вытягивать нити. Полиэфиры, полученные в воднощелочной среде, растворяются только в минеральных щелочах в отличие от полученных в растворе диметилформамида. По-ви-

Таблица VI



Ar	Выход %		Т пл. °C прод. получен		Кислот. число		% P		η сп./C 5 g/dl ДМФ
	вода	ДМФА	вода	ДМФА	найден.	вычисл.	найден.	вычисл.	
	93	84	321—335	165—176	153	150	8,81	8,3	0,096
	91	85	335	192—208	285	280	15,86	15,5	0,097

димому это следствие более высокого молекулярного веса продуктов, получаемых в воднощелочной среде.

Полиэфиры обладают ярко выраженными самозатухающими свойствами. Они с трудом зажигаются, а вынесенные из огня, сразу же гаснут.

Из олигомеров, полученных из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и бифенолов, с 2,4-толуилендиизоцианатом получены фосфорсодержащие полиуретаны — продукты с сетчатой структурой желтого или более темного цвета, нерастворимые и неплавящиеся. Синтез был проведен в нитробензоле. Известно [47, 48], что при взаимодействии фосфиновых кислот с изоцианатами образуются смешанные ангидриды, которые декарбоксилируются до амидов. В рассматриваемом случае выделяется двуокись углерода, количество которой соответствует наличным P—OH группам в олигомерах.

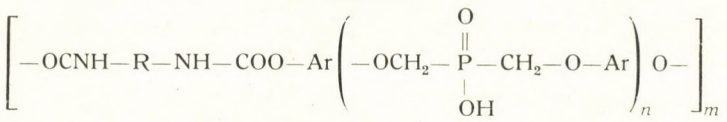
Представляло интерес перевести гидроксилсодержащие олигомеры в олигомеры с конечными изоциановыми группами и затем ввести в молекулу полиуретана. Этот метод можно использовать для введения огнестойких добавок при синтезе полиуретанов. Продукты с конечными изоциановыми группами получаются при взаимодействии олигомеров с 2,4-толуилендиизоцианатом при мольных соотношениях соответственно 1 : 2. Они растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Так как изоциановые группы чрезвычайно реакционноспособны и сохранение их требует большой осторожности, они определялись не только с помощью ИК спектра, но и по новому методу. Известно, что при взаимодействии изоциановых групп с водой выделяется CO_2. Количество ее соответствует числу наличных изоциановых групп в исследуемом веществе. Улавливанием выделяемой при реакции CO_2 в приемнике (трубочка с натроназбестом) и количественным определением ее можно определить и число изоциановых групп. По этому методу были получены количества изоциановых групп, близкие к теоретически высчитанным для полученных нами олигомеров.

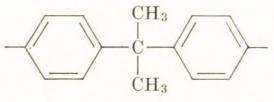
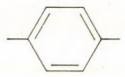
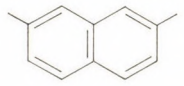
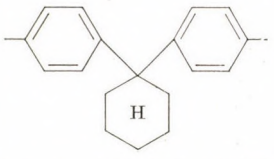
Из олигомеров с крайними изоциановыми группами и 1,6-гександиола получены сополиуретаны.

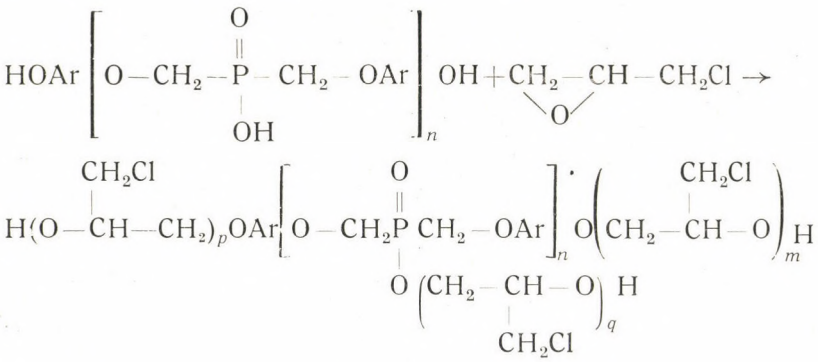
Полученные нами олигомеры имеют функциональные группы с различной реакционной способностью. Они могут вести себя как моно-, ди- или полифункциональные в зависимости от условий реакции. Так, при проведении реакции с толуилендиизоцианатом в пиридине не выделяется CO_2. В этом случае P—OH группа блокирована образованной пиридиновой солью и поэтому реагируют только фенольные гидроксильные группы. В табл. 7 приведены некоторые из найденных величин, характеризующих линейные полиуретаны.

При продолжении исследований по получению фосфорсодержащих олигомеров с конечными гидроксильными группами из бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты и ее производных было изучено взаимодействие этой кислоты и олигомеров с эпихлоргидрином. Реакция должна идти по схеме:

Таблица VII



Ar	Кислот. число		% P		η сп./С 5 % ДМФА
	найден.	вычисл.	найден.	вычисл.	
	64	73	4,38	4,06	0,086
	118	106	5,57	5,90	0,078
	73	89	5,38	5,0	0,089
	54	67	3,43	3,68	0,074



вместо —O—Ar—O— может быть O, в этом случае $n = 1$.

Был проведен ряд опытов по выяснению характера присоединения. Было установлено, что в отсутствие катализатора и растворителя присоединяются по одной молекуле эпихлоргидрина к гидроксильным группам [49, 50], причем присоединение практически сначала проходит к P—OH группе. О ходе реакции судят по результатам периодического определения кислотного числа (рис. 5).

В присутствии катализатора эфирата фтористого бора получаются веро ятно и олигомерные продукты. В этом случае нет данных, указывающих на то, что скорость присоединения к P—OH группе больше, чем к метилольным гидроксильным группам. Повидимому обе скорости соизмеримы.

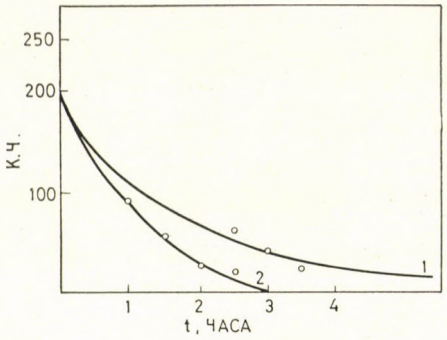


Рис. 5. Изменение кислотного числа во время реакции присоединения эпихлоргидрина к бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоте без катализатара — 1; в присутствии катализатора — 2.

Сняты ИК спектры продуктов присоединения, ацетилированием определены гидроксильные числа и сделан элементарный анализ. В табл. 8 даны результаты исследования веществ.

При взаимодействии продуктов присоединения с 2,4-толуилендиизоцианатом получены P- и Cl-содержащие полиуретаны. Это продукты с сетчатой структурой, неплавящиеся и нерастворимые.

На рис. 6 даны кривые термодеструкции полиуретанов, полученных из олигомера, синтезированного при взаимодействии бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и диана и его производных. Рисунок показывает, что линейные полиуретаны начинают деструктировать при более высокой температуре. Кривые термодеструкции остальных полиуретанов подобны.

Таблица VIII

Характеристики продуктов присоединения эпихлоргидрина

Фосфиновая кислота	Гидроксил. чис.		% P		% Cl	
	найден.	вычисл.	найден.	вычисл.	найден.	вычис.
$(HOCH_2)_2P(O)OH$	430	417	7,56	7,70	26,54	26,0
ФОД	197	204	4,02	3,78	12,44	12,80
ФОХ	304	286	5,07	5,28	18,27	18,0
ФОН	223	249	4,29	4,50	15,91	15,40
ФОЦ	197	186	3,21	3,40	11,96	11,70

Полученные полиуретаны обладают самозатухающими свойствами. Они относительно трудно зажигаются, а вынесенные из пламени гаснут через 4—7 сек. P- и Cl-содержащие полиуретаны гаснут сразу же.

Бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота, а также и олигомеры, полученные из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты, и бифенолы, как гидроксил-

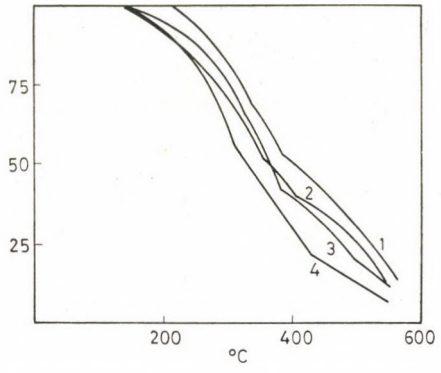
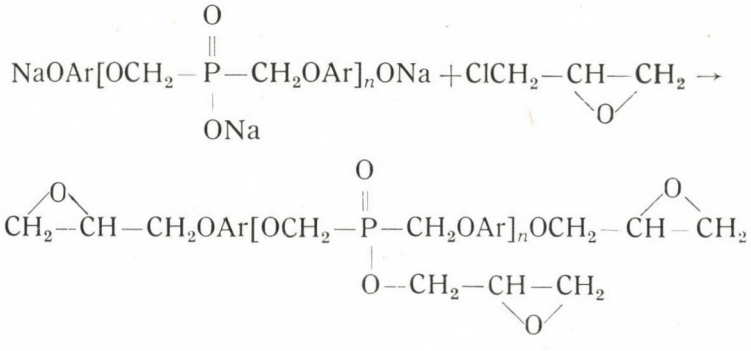


Рис. 6. Кривые термодеструкций полиуретанов, полученных из 2,4-толуилендиизоцианата и олигомеров синтезированных из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и диана (ФОД) в пиридине — 1; в диметилформамиде-4; с участием 1,6-гександиола — 3; из продуктов присоединения эпихлоргидрина и ФОД — 2.

содержащие соединения, удобны для синтеза фосфорсодержащих эпоксидных соединений путем реакций конденсации с эпихлоргидрином. Синтез идет при взаимодействии их натриевых солей с эпихлоргидрином по следующей схеме:



вместо O—Ar—O может быть O, в этом случае $n = 1$

Реакция проходит спонтанно в метаноловом растворе при 55°, причем хлористый натрий выделяется в теоретических количествах. Полученный из бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты 2,3-эпоксипропиловый сложный эфир бис(2,3-эпоксипропоксиметан)фосфиновой кислоты (ЭЭПЭФК) является

бесцветным, гигроскопичным, со смолообразной консистенцией при нормальной температуре веществом. Смолообразный вид имеют и эпоксидные производные олигомеров.

Были определены эпоксидные эквиваленты полученных продуктов. Полученные величины хорошо совпадают с вычисленными теоретически для трех эпоксидных групп в молекуле (табл. 9).

Таблица IX

Характеристики эпоксидных производных фосфиновых кислот

Фосфиновые кислоты	Интервал плавления	Гидрокс. эквивал.	Эпоксид. эквивал.		% P	
			найдено	вычисл.	найдено	вычис.
$(HOCH_2)_2P(O)OH$	26—30	—	0,97	10,0	10,22	10,4
ФОД	48—56	0,05	0,42	0,42	4,68	4,34
ФОХ	74—83	0,08	0,43	0,62	6,74	6,50
ДОН	76—83	0,07	0,52	0,52	5,16	5,36

При синтезе эпоксидных соединений обычно образуются и гидроксилсодержащие полиэфирные цепи [51]. Вероятность наличия полиэфирных цепей была проверена путем определения гидроксильного эквивалента полученных веществ. Определение проводится путем измерения объема выделяемого водорода при реакции вещества с литий-алюминийгидридом в сухом тетрагидрофуране [52]. Найденные величины низки (табл. 9). Это подтверждается и ИК спектрами продуктов, где интенсивность полосы поглощения, характерной для гидроксильных групп (при 3400 $см^{-1}$), совсем слабая.

Фосфорсодержащие эпоксидные производные получаются в водной среде. Необходимым условием является избыток эпихлоргидрина и дозировка едкого натра должна быть такой, чтобы pH среды не превышало 8,5. При несоблюдении этих условий эпоксидный эквивалент полученных продуктов будет ниже вычисленного теоретически для трех эпоксидных групп в молекуле, а гидроксильный — выше. Это является результатом гидролиза эпихлоргидрина в воднощелочной среде, а также и образования гидроксилсодержащих полиэфирных цепей.

Была исследована скорость гидролиза эпоксидных производных.

Эпоксидные P-содержащие продукты затвердевают при нагревании с фталовым ангидридом. Получаются сетчатые полимеры, неплавящиеся и нерастворимые. Характерной особенностью сетчатых полимеров, полученных из фталового ангидрида и ЭЭПЭФК, а также и эпоксидного производного олигомера ФОД является прозрачность.

Эпоксидные производные затвердевают и с тетраметиленпентамином. Полученные вещества плавятся в широком температурном интервале 140—220°, что повидимому является следствием их неполной сетчатости.

Они полимеризуются под действием фторидэтерата бора. Полимеры представляют собой твердые продукты с т. пл. около 120°. Они обладают хорошей адгезией к стеклянным и металлическим поверхностям, а из их расплавов можно вытягивать нити.

Эпоксидные производные, как и их затвердевшие полимерные продукты, обладают ясно выраженными самозатухающими свойствами.

Нам было интересно олигомеры, полученные из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и бифенолов, которые в сущности можно рассматривать как олигобифенолы, содержащие свободную P—OH группу, использовать для синтеза катионитов конденсацией с формальдегидом.

Катиониты были получены поликонденсацией олигомеров с параформом в ампулах при мольных отношениях олигомер: параформ 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 10; при отношении олигомер: формальдегид 1 : 1 получаются смолы новолачного типа, которые, видимо, набухают в воде и растворяются при кипячении с раствором едкого натра. При отношении олигомер: формальдегид 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 10 получаются сетчатые полимеры, неплавящиеся и нерастворимые. Полученные катиониты обладают хорошей термоустойчивостью. Термогравиметрические кривые полимеров, полученных при мольных отношениях олигомер: формальдегид 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 10, почти не различаются, что, повидимому, является следствием близкой степени сетчатости (рис. 7).

Общая ионообменная емкость смол сравнительно невысокая (табл. 10). По рис. 8, где нанесены величины катионообменной емкости в зависимости от pH среды, можно определить ионогенность, обусловленную P—OH группами и обусловленную фенольными гидроксильными группами.

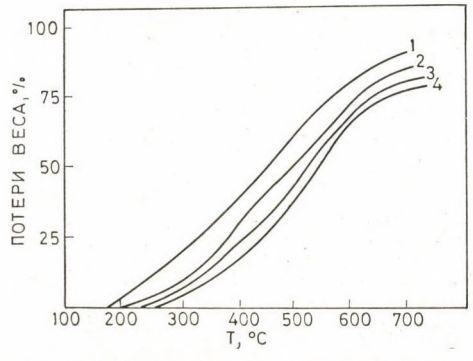
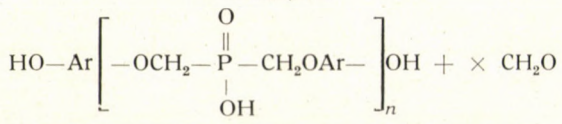
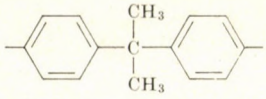
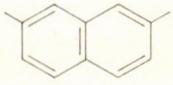
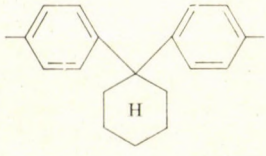


Рис. 7. Кривые термодеструкций катионитов, полученных при конденсации формальдегида и олигомера, синтезированного из бис (хлорметил) фосфиновой кислоты и диана (ФОД) при мол. соотношениях: 1 : 1 — 1; 1 : 3 — 2; 1 : 5 — 3; 1 : 10 — 4.

Таблица X



Ar	Выход %	X	T °C поликонденс.	Обменная емкость мг-экв./г.
	91	1	155–160	4,41
	95	3		4,18
	96	5		4,06
	97	10		3,86
	90	1	160–165	1,23
	95	3		0,97
	97	5		0,9
	97	10		0,82
	92	1	165–170	3,64
	96	3		3,15
	96	5		3,04
	100	10		2,85
	88	1	155–160	1,12
	95	3		0,84
	96	5		0,72
	96	10		0,61

Наши исследования показали, что из бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты и ее производных можно синтезировать мономеры и олигомеры, содержащие этерифицированные метилольные группы, которые использовались для синтеза фосфорсодержаших полимеров и сополимеров.

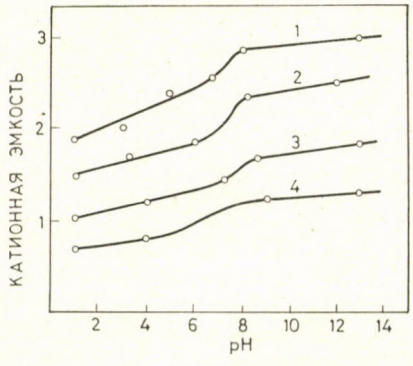


Рис. 8. Зависимость катионной емкости от pH среды для катионитов полученных при конденсации формальдегида и олигомеров, синтезированных из бис(хлорметил)фосфиновой кислоты и: гидрохинона — 1; 2,7 — дигидроксинафталина — 2; диана — 3; 1,1(4,4-диоксидифенил)циклогексана — 4. Мол. соотношения формальдегида: олигомера = 3 : 1.

Summary

The results of extensive studies on the preparation of phosphorus-containing polymers utilizing bis(hydroxymethyl)phosphonic acid are described. Numerous oligomers, polymers and copolymers have been prepared and carefully characterized by elemental analysis and determination of the number of terminal groups, as well as by IR spectroscopy and other physico-chemical methods. Depending on the composition, the products obtained reveal more or less pronounced self-damping properties.

ЛИТЕРАТУРА

[1] К. А. Петров, В. А. Паршина, Г. Л. Дарузе: ЖОХ **30,** 3000 (1960)
[2] К. А. Петров, В. А. Паршина, Г. Л. Дарузе: сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1962 г, 285 ст.
[3] Scott, N. D., Munro, B. A. N.: Brit. Pat. 886966 (1962); C. A. **56** 131190 (1962)
[4] Jannicelli, Y.: US Pat. 3, 052, 653 (1969); CA **58** 619e (1963)
[5] Кабачник М. И.: Z. Chem. **2,** 247 (1961)
[6] Hoffman, A.: J. Chet Soc. **52** 2995 (1930)
[7] Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорн: Авт. св. СССР 138054 (1962); ЖХЧП 247 (1962)
[8] Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова, Авт. св. СССР 159525 (1963); Изв. АН СССР сер. хим., № **7,** 1230 (1963)
[9] Ville, J.: Ann. chim. phys. **23,** 289 (1881)
[10] Horak, I., Ettel, V.: Coll. Czech. Chem. Commun, 26, 2410 (1961)
[11] Б. Е. Иванов, А. Р. Пантелеева, Р. Р. Шагидулин, И. М. Шермергорн: ЖОХ, **37,** № 8, 1856 (1967)
[12] Praetzel, H. E.: Pat. GFR № 124927 (1970) Ржх 22 С 301 (1970)
[13] Б. Е. Иванов, В. Г. Трубнев, И. М. Шермергорн: Авт. св. СССР, 187779, Бюл. изобр. № 21 (1966)
[14] Arlen, F. W., Irxing, G.: Canad J. Chem. **44,** № 21, 2593 (1966)
[15] Edmundson, R. S., Mitchel, E. W.: J. Chem. Soc. **C** № **12,** 1096 (1966)
[16] Moedritzer, K.: J. Am. Chem. Soc, **83,** 4381 (1961)
[17] В. Е. Бельский, Б. Е. Иванов, И. М. Шермергорн: Доклад. АН СССР, **171,** № 3, 613 (1966)
[18] Н. Ф. Орлов, М. С. Сорокин, ЖОХ **40,** № 10, 2335 (1970)
[19] Х. Мухаметзянова, И. Н. Файзулин, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР сер. хим. № 3, 710 (1969)
[20] Т. А. Зябликова, А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР, сер. хим. № 2, 373 (1969)
[21] М. К. Илина, И. М. Шермергорн: Авт. св. СССР, № 213858 (1969)
[22] Б. Е. Иванов, А. А. Кудрявцева: Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1498 (1967)
[23] М. К. Илина, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 175 (1969)
[24] А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 1346 (1967)
[25] А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1644 (1968)
[26] Н. В. Ивасюк, И. М. Шермергорн: ЖОХ **41,** № 6, 1247 (1971)
[27] Ludwig Maier: Angew. Chem. **80,** № 10, 401 (1968)
[28] Х. Мухаметзянова, И. М. Шермергорн: Авт. св. СССР № 213855 (1968)
[29] И. М. Магдеев, И. М. Шермергорн: Авт. св. СССР № 128185 (1968); С. А. 70, 20216 (1969)
[30] Х. Мухаметзянова, И. М. Шермергорн: Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 841 (1969)
[31] Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова; Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1851 (1967)
[32] Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова; Высокомолекул. соед., Кр. сооб., Б 9, № 2, 126 (1967)
[33] Е. В. Кузнецов, Д. А. Файзулина, И. Н., Файзулин, Т. Н. Просолова, Н. И. Авакумова: Высокомолекул. соед., **7,** № 12, 2146 (1965)
[34] Timin, S. C.: U. S. Pat. № 3179522 РЖХ, 18 С314 (1966)
[35] Chance, L. H., Ethel, K. L., George, L. D.: Ind. Eug. Chem. 5 (3), 252, (1966)
[36] Chance, L. H., Ethel, K. L., George, L. D.: Pat, U. S. № 3, 636, 088 (1972)
[37] И. В. Березовская, Л. А. Елисеев, Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорн; Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 1369 (1968)
[38] Л. А. Елисеева, И. М. Шермергорн, Б. Я. Тейтелбаум, Т. А. Ягфорова; Высокомолекул. соед., Кр. сооб., Б 11, № 2, 104 (1968)
[39] Х. Мухаметзянова, И. М. Шермергорн, В. А. Былев, М. Ш. Ягфоров, В. И. Коваленко; Высокомолекул. соед. Б 13, 109 (1971)

[40] Г. Борисов, М. Григорова: Доклади на БАН, **21,** № 4, 335 (1968)
[41] Е. Н. Цветков, Г. Борисов, Хр. Сивриев, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник; ЖОХ **40,** 285 (1970)
[42] Г. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник; Высокомолекул. соед. А 12, 620 (1970)
[43] Борисов, И. Деведжиев; Доклади на БАН, **25,** № 6, 759 (1972)
[44] Борисов, С. Върбанов; Изв. на отдел. ХН, БАН, **4,** № 3, 415 (1971)
[45] Г. Борисов, Ив. Деведжиев; Изв. БАН, отдел Хим. наук. **5,** 577 (1972)
[46] Г. Борисов, Ив. Деведжиев; Изв. БАН отд. Хим. наук. **5,** 553 (1972)
[47] Chem. Revs, 43, 203 (1948)
[48] М. И. Бахитов, Е. В. Кузнецов, М. Я. Обрядина: сб. «Синтез и физикохимия полимеров», № 7, 56 (1970)
[49] Е. Гефтер, М. Кабачник; Успехи химии, **31,** 285 (1962)
[50] Ю. Каргин, А. Смирнова, А. Хардин, В. Ущенко; ЖОХ 42, № 4, 955 (1972)
[51] E. Werner, E. Farenhorst, US Pat, 2467171 (1949)
[52] А. М. Пакен, Госхимиздат; Ленинград, 1962 г., 929 ст.

Г. БОРИСОВ
Ив. ДЕВЕДЖИЕВ } Академия Наук Болгарии, София.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 191—197 (1974)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНА МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ*

Э. БОРОШ-ДЕВИ и Ф. ТЮДЕШ

(Центральный Научно-Исследовательский Институт Химии, АН Венгрии, Будапешт, Венгрия)

Поступила в редакцию 4. VI. 1973

В случае реакций, ведущих к образованию сшитых, нерастворимых продуктов, измерение абсолютных превращений связано с различными трудностями. Решение уравнений скоростей адиабатических реакций различного порядка позволяет определить абсолютные степени превращения с помощью измерения теплот реакций. Применение этого метода демонстрируется на примере исследования кинетики образования полиуретана. Реакция была изучена при различных молярных отношениях отдельных компонентов. Поведение некоторых систем обсуждается, исходя из рассчитанных констант скоростей, а также на основе сравнения расчетных и наблюдаемых кривых изменение температуры — время.

Вопросы кинетики и механизма образования многих полимеров, служащих основой в производстве пластмасс в больших промышленных масштабах, все еще не выяснены полностью. Исследование реакций, приводящих к образованию нерастворимых, сшитых конечных продуктов, весьма затруднено вследствие проблем методического характера. О степени протекания реакции можно судить лишь косвенным путем, например, по изменению количества какого-либо участника реакции. Что же касается измерения абсолютных степеней превращения, в случае реакций, ведущих к образованию сшитых конечных продуктов, то для этих целей до сих пор не существует принятого и распространенного метода. Единственным методом, позволяющим определение абсолютных конверсий, кажется метод измерения теплоты реакции, причем, с точки зрения методики, наиболее легко осуществимо измерение теплового эффекта реакции в адиабатических условиях. Однако, здесь проблематичной становится оценка измерений. Хотя в литературе уже появилось несколько сообщений, рассматривающих реакции 0-ого и 1-ого порядка, однако общего рассмотрения, охватывающего реакции различных порядков, все еще нет. Поэтому, ставя перед собой эту цель, мы, в первую очередь, считали необходимым решить проблему зависимости увеличения температуры от времени для адиабатических реакций различного порядка.

* (Доклад, прочитанный на IV-ом Микросимпозиуме по Поликонденсации, организованном под патронажем Проблемной Комиссии «Высокомолекулярные Соединения» мультилатерального сотрудничества Академий Наук социалистических стран, Будапешт, 9—14 апреля 1973 г.)

Об этой работе нами уже был сделан доклад на предыдущем микросимпозиуме по Поликонденсации. Здесь будет упомянуто лишь исходное уравнение. В общем случае уравнение скорости реакции n-ого порядка может быть представлено в следующей форме:

$$-\frac{d\xi}{dt} = c_0^{(n-1)} A \, \xi^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

где $\xi = \frac{c}{c_0}$ и равно превращению реагирующего вещества.

В случае адиабатических реакций теплота реакции количественно расходуется на нагрев реакционной смеси, и, таким образом, расход реагирующего вещества может быть выражен через повышение температуры

$$\xi = 1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_m}$$

где ΔT_m означает повышение температуры за всю реакцию до момента полного превращения, а ΔT — повышение температуры до какого-то момента времени t.

На основе этого скорость реакции может быть выражена через скорость повышения температуры:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_m \, c_0^{(n-1)} \, A \left(1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_m}\right)^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

Если вместо T ввести новую независимую переменную $q = E/RT$, то получен ное уравнение уже можно интегрировать. Ранее нами уже были приведены решения для реакций различного порядка. Величины этих функций $F(T)$ изменяются прямо пропорционально со временем, и из тангенсов углов наклона этих прямых могут быть рассчитаны константы скорости.

На предыдущей конференции мы также сообщали о работе адиабатического калориметра, сконструированного нами. Поэтому в настоящем докладе описываются лишь результаты, полученные данным методом для реакции образования полиуретана.

Для моделей исследования реакции образования полиуретана были выбраны некоторые продукты фирмы Bayer, в качестве диизоцианатного компонента был взят продукт под названием Desmodur VL, который является смесью дифенилметан-диизоцианатов, а в качестве полиолного компонента продукты, собранные в следующей таблице:

Таблица I

Название марки	Соединение	Содержание OH в %-ах
Desmophen 1150	Смесь разветвл. простых и сложных полиэфиров	5
Desmophen 550 U	Смесь разветвл. простых полиэфиров	11,5
Касторовое масло	Касторовое масло	4,8

а также продукт венгерского завода Budalakk под названием Adduct с содержанием OH групп, равным 5%. Модельные системы были составлены таким образом, как представлено в следующей таблице:

Таблица II

Диизоцианатный компонент	Диольный компонент	Молярное отношение групп	
		NCO	OH
Desmodur VL	Desmophen 1150	1 : 1	
Desmodur VL	Desmophen 550 U	1 : 1	1 : 2
Desmodur VL	Кастор. масло	1 : 1	1 : 2
Desmodur VL	Adduct	1 : 3	1 : 5,6

Опыты производились таким образом, что после сливания компонентов смесь подвергалась интенсивному перемешиванию до гомогенности, а затем сразу начиналось измерение температуры. Началом реакции полагался момент сливания.

Изменение температуры во времени для всех изученных систем описывается кривыми одинакового характера. На рисунке 1 в качестве примера представлена кинетическая кривая для смеси Desmodur VL — Desmophen 1150 с молярным соотношением компонентов 1 : 1 (см. рис. 1).

Общее количество тепла, освободившегося в течение реакции, отнесенное к единице изоцианата, было одинаковым для всех изученных систем, что является доказательством полного протекания реакции, и равно 25,4 $\pm$ 3% ккал/моль.

Результаты измерений дают наилучшее согласие с уравнением реакции второго порядка. С помощью данного уравнения были рассчитаны энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Для проверки результатов, с помощью полученной константы скорости реакции второго порядка было рассчитано изменение температуры во времени, и эти расчетные кривые срав-

нивались с непосредственно измеренными данными. На следующих рисунках представлено несколько пар таких кривых. Проведенные кривые представляют собой расчетные кривые, а точки на рисунках соответствуют экспериментальным измерениям.

Первые два рисунка относятся к системам Desmodur VL — Desmophen 550 U с молярным отношением компонентов 1 : 2 (рис. 2) и Desmodur VL—Adduct с молярными отношениями компонентов 1 : 3 и 1 : 5,6 (рис. 3). Как видно из рисунков, согласие между измеренными и расчетными данными является отличным вплоть до конца реакции.

Отсюда следует заключить, что хотя процесс образования полиуретана является весьма сложным процессом, т. к. сам химический процесс — полиприсоединение протекает в системе с постоянно изменяющимся физическим состоянием (система от исходного жидкого состояния полностью переходит в твердое состояние в конце реакции), однако, процесс образования с весьма

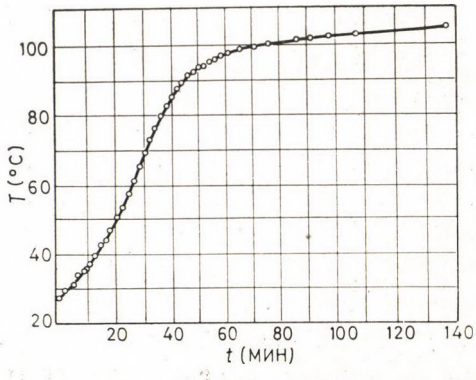


Рис. 1. Кинетическая кривая для смеси Desmodur VL-Desmophen 1150, с молярным соотношением компонентов 1 : 1

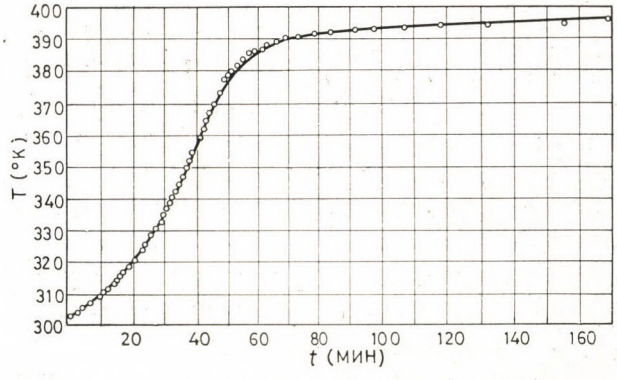


Рис. 2. Кинетическая кривая системы Desmodur VL-Desmophen 550 U, с молярным соотношением компонентов 1 : 2

хорошим приближением может быть описан простым уравнением реакции второго порядка. Следующие два рисунка относятся к системам Desmodur VL — касторовое масло (рис. 4) и Desmodur VL — Desmophen 1150 (рис. 5) с молярным отношением компонентов 1 : 1. На первой стадии реакции и здесь наблюдается превосходное совпадение, однако, на завершающей стадии наблюдаемая скорость реакции уменьшается по сравнению с расчетной. Это явление может быть приписано внезапному увеличению вязкости, т. е. уменьшению подвижности реагирующих групп.

В таблице сведены величины констант скорости для различных систем. Из приводимых результатов следует, что величины энергии активации реакции, протекающей между компонентами, являющимися продуктами фирмы

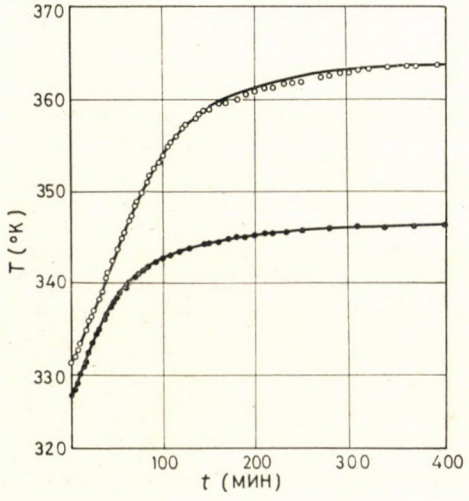


Рис. 3. Кинетические кривые смесей Desmodur VL-Adduct, с молярными соотношениями компонентов 1 : 3 ○ и 1 : 5,6 ●

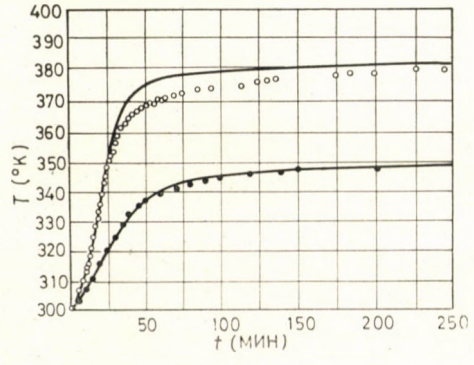


Рис. 4. Кинетические кривые систем Desmodur VL — касторовое масло, с молярными соотношениями компонентов 1 : 1 ○ и 1 : 2 ●

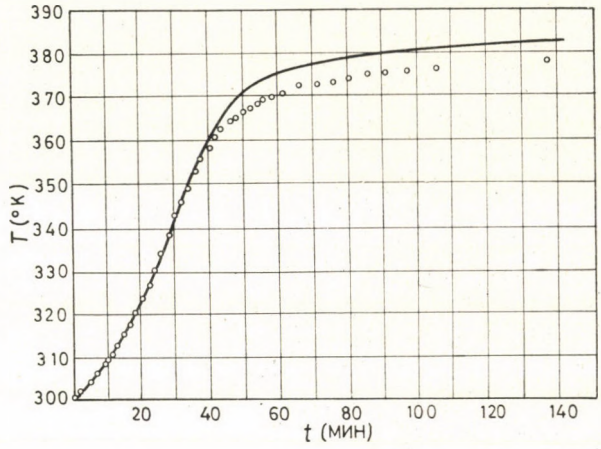


Рис. 5. Кинетическая кривая системы Desmodur VL-Desmophen 1150, с молярным отношением компонентов 1 : 1

Bayer, одинаковы и равны 12 ккал/моль; расхождение наблюдается лишь в предэкспоненциальном множителе. В результате этого скорость реакции с компонентом Desmophen 550 меньше скорости с двумя другими полиолами.

Из сравнения продуктов фирмы Bayer и венгерского лако-красочного завода видно, что скорость реакции последнего продукта значительно ниже. Это выгодно со стороны производства, так как увеличивается так наз. pot-life, но одновременно с этим наблюдается более продолжительное время затвердевания.

Таблица III

Смесь	молярное отношение OH : NCO	E ккал/моль	A	C_0к мин$^{-1}$ 25 °C
Desmodur VL-касторовое масло	1 : 1	12,0	$1{,}49 \cdot 10^6$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
Desmodur VL-касторовое масло	1 : 1	12,0	$1{,}46 \cdot 10^6$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
Desmodur VL-касторовое масло	2 : 1	12,0	$1{,}84 \cdot 10^6$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
Desmodur VL-Desmophen 550 U	1 : 1	12,0	$2{,}60 \cdot 10^5$	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
Desmodur VL-Desmophen 550 U	2 : 1	12,0	$3{,}70 \cdot 10^5$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
Desmodur VL-Desmophen 1150	1 : 1	12,0	$9{,}70 \cdot 10^5$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Desmodur VL-Adduct	3 : 1	20,0	$2{,}40 \cdot 10^{10}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Desmodur VL-Adduct	5,6 : 1	20,0	$8{,}00 \cdot 10^{10}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$

Подытоживая вышесказанное, можно заключить, что измерение выделяющейся теплоты адиабатических реакций является методом, полезным как для теории, так и для практики. В случае реакций, ведущих к образованию сшитых продуктов, этот метод может быть использован для определения порядка реакции и точных значений констант скоростей. Помимо этого, он может быть использован для относительно быстрого и точного регулирования скорости реакции взаимодействия промышленных смол.

Zusammenfassung

Die Bestimmung des absoluten Umsatzes its problematisch bei allen zu unlöslichen vernetzten Endprodukten führenden Reaktionen.

Durch die Lösung der Geschwindigkeitsgleichungen der adiabatischen Reaktionen verschiedener Ordnung wurde es ermöglicht, den Umsatz mittels adiabatischer Kalorimetrie zu bestimmen.

Die gute Anwendbarkeit dieser Methode wird durch die Untersuchungen an der Kinetik der Polyurethanbildung gezeigt.

Es wurden Reaktionen von verschiedenen Komponenten bei verschiedenen Molverhältnissen untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der einzelnen Systeme wurden bestimmt. Die mit der Hilfe dieser Geschwindigkeitskonstanten ermittelten und die experimentell bestimmten kinetische Kurven wurden verglichen und diskutiert.

E. Boros Gyevi, F. Tüdős
Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 199—207 (1974)

POLYKONDENSATION ALS EINE METHODE ZUR SYNTHESE VON POLYMEREN MIT ANORGANISCHEN HAUPTKETTEN DES MOLEKÜLS*

A. A. ZHDANOV

(Institut der Elementorganischen Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Für Polymeren mit anorganischen Ketten im Molekül, unter denen die Polyorganosiloxane von größter Bedeutung sind, ist die hydrolytische Polykondensation eine der wichtigsten Synthesemethoden.

Die Hydrolyse von Organosilanen, die funktionelle Gruppen am Siliziumatom haben, führt in der ersten Stufe zur Bildung von Organosilanolen, die rasch in Polyorganosiloxane übergehen.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Bildung von Polyorganosiloxan wird durch die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Ausgangsmonomeren und durch die der Polykondensation des entstehenden Organosilanols bestimmt. In einigen Fällen üben die während der Hydrolyse entstehenden Nebenprodukte eine starke katalytische Wirkung auf den Polykondensationsprozeß aus.

Bei der hydrolytischen Polykondensation wächst die polymere Kette unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. Die sich bildenden Polymeren weisen starke Polydispersität auf und enthalten gewöhnlich eine beträchtliche Menge zyklischer Verbindungen. Die Anwendung von »ausgleichenden« Katalysatoren läßt die Polydispersität des Polymeren wesentlich herabsetzen.

In der Chemie von Polymeren mit anorganischen Ketten im Molekül hat die Methode der heterofunktionellen Polykondensation breite Verwendung gefunden. Zahlreiche Beispiele bestätigen, daß diese Methode zur Herstellung von in der Polymerkette verschiedene Elemente enthaltenden Polyorganoheterosiloxanen mit Erfolg ausgenutzt werden kann.

Die hohe Biegsamkeit der Organosiloxanolkette ermöglicht die Anwendung der Methode der heterofunktionellen Polykondensation zur Synthese von spirozyklischen Polymeren, die Silizium und andere Elemente als Zentralatome in Spiralstrukturen enthalten. Die Bildung von spirozyklischen oder sterisch vernetzten Polymeren hängt im hohen Maße von der Art des verzweigenden Elementes und von der Kettenlänge des für die Reaktion gewählten Organosiloxan-Oligomeren ab.

Zur Herstellung von Polymeren mit anorganischen Hauptketten der Moleküle, unter denen die Polyorganosiloxane von größter Bedeutung sind, stellt die hydrolytische Polykondensation eine der wichtigsten Synthesemethoden dar.

Hydrolytische Polykondensation von Organochlorsilanen, Organoäthoxisilanen und anderen siliziumorganischen Verbindungen, die leicht hydrolysierbare Gruppen am Siliziumatom enthalten, kann durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

$$n\,R_2SiCl_2 + n\,H_2O \longrightarrow n\,R_2Si(OH)_2 + 2n\,HCl$$

$$n\,R_2Si(OH)_2 \longrightarrow H\left[-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-\right]_n OH + (n-1)H_2O$$

Diese Reaktion verläuft durch intermediäre Bildung von Diorganosilandiolen und Organosilantriolen, die bei der Polykondensation in Polyorganosiloxane übergehen. In der Praxis realisiert man diesen Prozeß durch Einführung der Organochlorsilan-Lösung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel ins Wasser. Die schnelle Hydrolyse der Organochlorsilane und die Polykondensation der sich bildenden Organosilanole erfolgen an den Phasengrenzflächen. Die hydrolytische Polykondensation ist also ein typisches Beispiel der Nichtgleichgewichts-Grenzphasenpolykondensation.

Die sich bei der Reaktion bildenden niedermolekularen Produkte (Wasser, Chlorwasserstoff u. a.) rufen keine destruktiven Umsatzreaktionen in den polymeren Ketten hervor. Polyorganosiloxane, die durch hydrolytische Polykondensation erhalten werden, weisen deswegen hohe Polydispersität auf.

Die zweite Stufe der hydrolytischen Polykondensation, die Polykondensation im eigentlichen Sinne, erfolgt gleichzeitig mit der Hydrolyse.

Als Katalysatoren der Polykondensation von Organosilanolen dienen Säuren, Alkalien, organische Basen, Borsäureester, Tetraalyltitanate und viele andere Verbindungen. Die Geschwindigkeit der Polykondensation der Hydroxylgruppen in Organosilanolen steigt mit der Temperatur.

Der Mechanismus der Säurekatalyse bei der Polykondensation von Silanolen besteht darin, daß sich in der ersten Schnellstufe das Säureproton an die Silanolgruppe addiert, und die resultierende Oxoniumform in der zweiten Hauptstufe mit der zweiten Silanolgruppe reagiert:

$$H^+ + \geqslant Si-OH \longrightarrow \geqslant Si-O^+\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$$

$$\geqslant Si-OH + \geqslant Si-O^+\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} \longrightarrow \geqslant Si-O-Si\leqslant + H^+ + H_2O$$

Die experimentellen Angaben zeigen, daß die Polykondensation von Dimethylsilandiol in 0,7 *M* Lösung in Dioxan erster Ordnung in bezug auf Silandiol und zweiter Ordnung in bezug auf den Katalysator sind.

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt unter den gegebenen Bedingungen entsprechend der Gleichung

$$-\frac{d[SiOH]}{d\tau} = K[HCl][SiOH]^2$$

0,33 für Dimethylsilandiol und 0,0094 für Chlormethylmethylsilandiol. Die letztere kann durch den induktiven Einfluß des Chloratoms erklärt werden, der Elektronen vom Sauerstoffatom anzieht und somit seine Fähigkeit, das Proton zu addieren, herabsetzt.

Bei der Alkali-Katalyse besteht die erste Stufe in der Reaktion des Hydroxylanions mit der Silanolgruppe mit nachfolgender Reaktion des Silanolatanions mit der zweiten Hydroxylgruppe des Silanols nach dem Schema:

$$\geqslant Si{-}OH + OH^- \longrightarrow \geqslant Si{-}O^- + H_2O$$

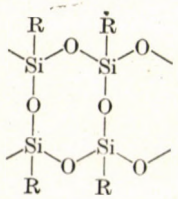
$$\geqslant Si{-}O^- + \geqslant Si{-}OH \longrightarrow \geqslant Si{-}O{-}Si\leqslant + OH$$

Kennzeichnend für die Siloxankette ist ihre große Biegsamkeit. Infolgedessen nähern sich die Kettenenden in bestimmter Stufe einander so, daß sie geschlossen werden, wodurch zyklische Produkte entstehen. Diese Erscheinung ist so typisch, daß man bei der hydrolytischen Polykondensation von Dimethyldichlorsilan unter bestimmten Bedingungen das Oktamethylzyklotetrasiloxan mit Ausbeuten bis zu 90% erhalten kann:

$$4\,(CH_3)_2SiCl_2 + 4\,H_2O \longrightarrow [(CH_3)_2SiO]_4 + 8\,HCl$$

Die Ringbildung ist nicht nur für difunktionelle, sondern auch für trifunktionelle Monomere charakteristisch.

Das oben angeführte formale Schema der hydrolytischen Polykondensation von Organotrichlorsilan sollte zur Bildung eines stark verzweigten oder vernetzten Polymeren führen. In der Tat ist der Gehalt an Hydroxylgruppen in den resultierenden Polymeren bedeutend niedriger als es die Theorie für verzweigte Polymere erfordert. Gleichzeitig bleiben solche Polymere schmelzbar und löslich, was von der Abwesenheit der Netzstruktur zeugt. All das läßt uns zum Schluß kommen, daß die Polymeren, die durch hydrolytische Polykondensation trifunktioneller Monomeren gewonnen werden, in ihrer Struktur zyklische Bausteine enthalten:



Die heterofunktionelle Polykondensation ist eine weitere wichtige Methode zur Herstellung von Polyorganosiloxanen. Es seien hier einige typische Reaktionen der heterofunktionellen Polykondensation angeführt:

$$n\mathrm{R_2SiCl_2} + n\mathrm{R_2Si(OC_2H_5l)_2} \rightarrow \mathrm{Cl[SiR_2O]_{2n}C_2H_5} + (2n-1)\mathrm{C_2H_5Cl}$$

$$n\mathrm{R_2SiCl_2} + n\mathrm{R_2Si(OCOCH_3)_2} \rightarrow \mathrm{Cl[SiR_2O]_{2n}COCH_3} + (2n-1)\mathrm{CHCOCl}$$

$$n\mathrm{R_2Si(OC_2H_5)_2} + n\mathrm{R_2Si(OCOCH_3)_2} \rightarrow \mathrm{C_2H_5O[SiR_2O]_{2n}COCH_3} + (2n-1)\mathrm{CH_3COOC_2H_5}$$

$$2n\mathrm{R_2Si(OCOCH_3)_2} \rightarrow \mathrm{CH_3COO[SiR_2O]_{2n}COCH_3} + (2n-1)\mathrm{CH_3COOCH_3}$$

Man kann auch einige Beispiele der Bildung der Siloxanbindung auf solche Weise anführen:

$$\geqslant\mathrm{Si{-}Cl} + \mathrm{HO{-}Si}\leqslant \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + \mathrm{HCl}$$

$$\geqslant\mathrm{Si{-}Cl} + \mathrm{NaO{-}Si}\leqslant \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + \mathrm{NaCl}$$

$$\geqslant\mathrm{Si{-}H} + \mathrm{HO{-}Si}\leqslant \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + \mathrm{H_2}$$

$$\geqslant\mathrm{Si{-}OR} + \mathrm{HO{-}Si}\leqslant \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + \mathrm{ROH}$$

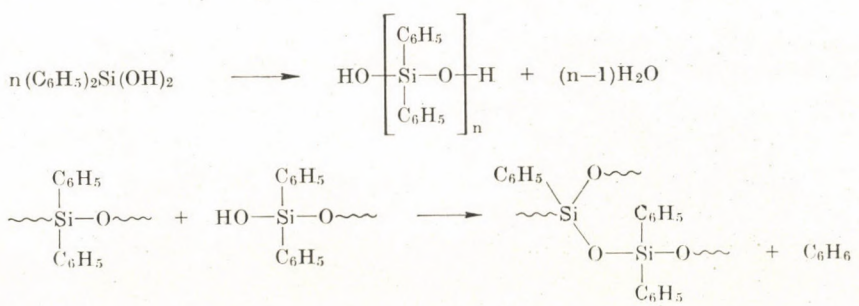
$$\geqslant\mathrm{Si{-}NR_2} + \mathrm{HO{-}Si}\leqslant \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + \mathrm{R_2NH}$$

$$\geqslant\mathrm{Si{-}OR} + 2\mathrm{RCOOH} \rightarrow \geqslant\mathrm{Si{-}O{-}Si}\leqslant + 2\mathrm{RCOOR} + \mathrm{H_2O}$$

All diese Reaktionen laufen bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart von Katalysatoren des Proton- oder Aprotonsäure-Typs ab. Meistens wird das wasserfreie Ferrichlorid (3) als Katalysator verwendet.

Bei der heterofunktionellen Polykondensation in Gegenwart eines Katalysators können unerwünschte Nebenreaktionen mit der Abspaltung der organischen Gruppen vom Siliziumatom auftreten, die die Verzweigung und Vernetzung der Ketten vermitteln. Die Abspaltung erfolgt besonders leicht, wenn die organische Gruppe einen ausgeprägt negativen Charakter aufweist, wie z. B. die Phenylgruppe.

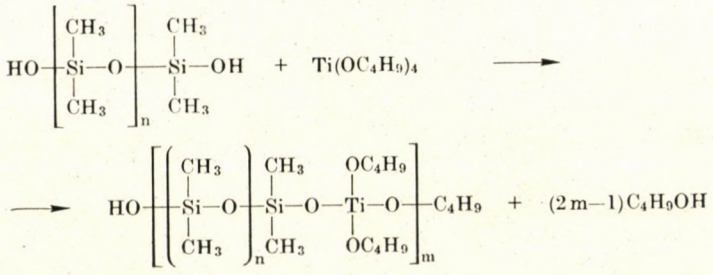
Die hohe Reaktionsfähigkeit der Phenylgruppe bei der heterofunktionellen Polykondensation ist von besonderem Interesse. Die experimentellen Angaben zeigen, daß bei der Polykondensation des Diphenylsilandiols in Substanz oder in einem Lösungsmittel bei 200°C neben dem Polykondensationsprozeß an den Hydroxylgruppen auch eine Nebenreaktion vorkommt:



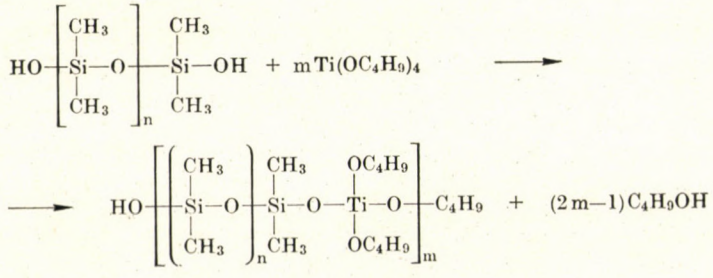
Diese Reaktion ist unter den obenerwähnten Bedingungen so stark ausgeprägt, daß die Benzolausbeute 18—21 Mol% der Gesamtzahl der sich an der Reaktion beteiligenden Phenylgruppen beträgt.

Der angenommene Mechanismus der Abspaltung der Phenylgruppe kann anscheinend auf die Fähigkeit des Siliziums, zum Unterschied vom Kohlenstoff, den pentakovalenten Übergangszustand (Hybridisierung Sp^3d) bei der Einwirkung nukleophiler Reagenzien hervorzurufen, zurückgeführt werden, was die Abspaltung der mit Silizium verbundenen elektronegativen Gruppe erleichtert.

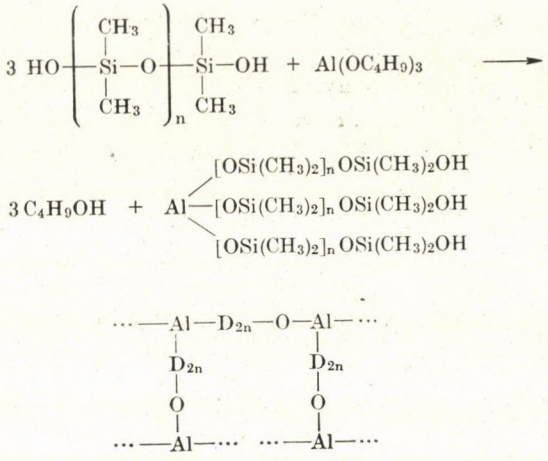
Die heterofunktionelle Polykondensation ist als ein Verfahren zur Polyelementorganosiloxan-Synthese von besonderem Interesse. Die Untersuchungen zeigen, daß bei der Polykondensation von α,ω-Dioxypolydimethylsiloxanen mit Aluminiumbutylat ein Polymeres nach dem Schema entsteht:



Das ist eine allgemeine Reaktion. Die Reaktion von α,ω-Dioxypolydimethylsiloxanen mit Tetrabutoxytitan mit einem Molverhältnis von 1 : 1 ergibt Polytitanodimethylsiloxane:



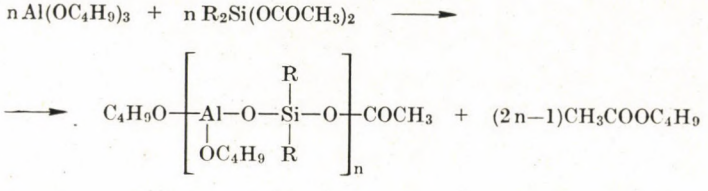
Die vorliegende Methode zur Polymetallorganosiloxan-Bildung ist von besonderem Interesse in dem Fall, wenn man die Komponenten, α,ω-Dioxypolydimethylsiloxane und Aluminiumbutylat im Molverhältnis 3 : 1 reagieren läßt. In diesem Fall verläuft der Prozeß in zwei Stufen nach folgender Gleichung:



wo D ein Dimethylsiloxan-Baustein ist. In der letzten Stufe des Prozesses bildet sich ein Polymere mit vernetzter Struktur. Der Abstand zwischen den Aluminiumatomen im resultierenden Polymeren hängt vom mittleren Wert des Polymerisationskoeffizienten n ab, der das α,ω-Dioxypolydimethylsiloxan charakterisiert und 2D beträgt, wie aus der angeführten Gleichung folgt.

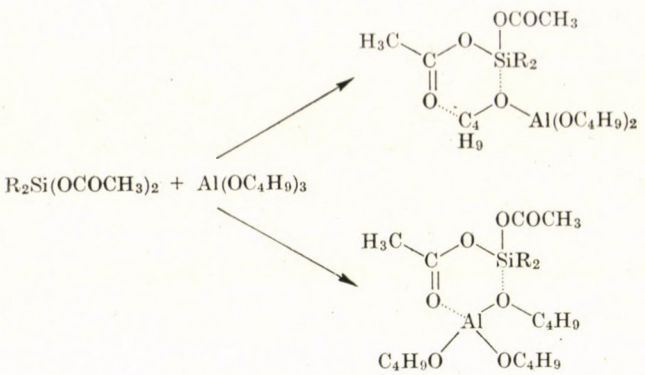
Wie bereits oben erwähnt wurde, eröffnet die heterofunktionelle Polykondensation gute Möglichkeiten zur Herstellung von Polymeren mit anorganischen Hauptketten der Moleküle. Dabei muß man jedoch das Vorkommen der Nebenreaktionen berücksichtigen, die gerade für solche Polymere typisch sind.

Aluminiumbutylat reagiert mit Diorganodiazetoxysilanen auf die übliche Weise:



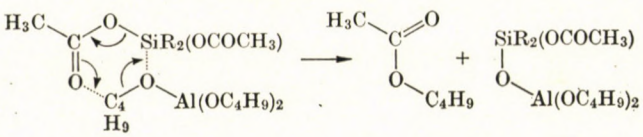
Das Experiment zeigt aber, daß das Polymere je nach den mit Silizium verbundenen organischen Radikalen einen etwas höheren Gehalt an Azetatgruppen hat, als es die Gleichung erfordert. Gleichzeitig kann man in den niedermolekularen Reaktionsprodukten nicht nur den entsprechenden Ester, sondern auch Diorganodibutoxysilan finden. Diese Befunde lassen annehmen, daß neben der heterofunktionellen Polykondensation auch die Substitution der Azetoxygruppen bei Silizium durch die Butoxygruppen unter Bildung von Diorganodibutoxysilan und Azetatderivaten des Aluminiums stattfindet. Wir

glauben, daß zweierlei Charakter des Prozesses auf die mögliche Bildung zweier Typen der primären Komplexe auf der ersten Stufe zurückzuführen ist:

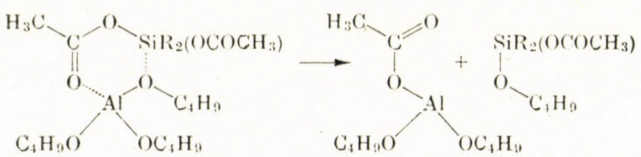


Der nachfolgende Abbau der sich bildenden Komplexe erfolgt in zwei Richtungen.

Im ersten Fall reagiert das Sauerstoffatom der Alkoxylgruppe mit Silizium unter Bildung der Si—O—Al-Bindung und des Esters:



Im zweiten Fall führt der Komplexabbau zur Bildung des Diorganobutoxyazetoxysilans:



Die weitere Reaktion verläuft nach den oben angeführten Schemas unter Bildung von Polyalumoorganosiloxanen, die verschiedene Mengen der Azetatgruppen am Aluminiumatom enthalten, und von Diorganodibutoxysilanen. Die experimentellen Angaben zeigen, daß die Ausbeute an Diorganodibutoxysilan und Butylazetat und der Gehalt an Azetatgruppen im Polymer in unmittelbarer Verbindung stehen, wie dies aus der Tabelle ersichtlich ist.

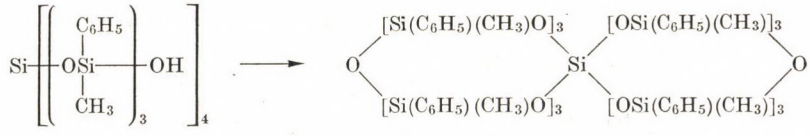
Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der heterofunktionellen Polykondensation der Austausch der funktionellen Gruppen zwischen den

Substanz	Ausbeute an $R_2Si(OC_4H_9)_2$ Mol-%	Ausbeute an $CH_3COOC_4H_9$ Mol-%	Gehalt an Azetatgruppen im Polymeren
$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	44,0	33,3	20,59
$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	18,5	62,8	12,03
$(CH_3)(C_6H_5)Si(OCOCH_3)_2$	—	68,4	6,08

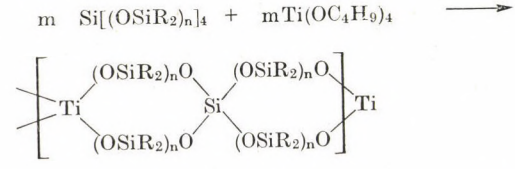
reagierenden Substanzen möglich ist, was jeweils einen bedeutenden Einfluß auf das Molekulargewicht und die Struktur des Polymeren ausübt.

Besonders interessant ist die heterofunktionelle Polykondensation der difunktionellen α,ω-Dioxypolydiorganosiloxane mit beschränkter Kettenlänge, mit tetrafunktionellen Silizium- oder Titanderivaten. Wie schon oben erwähnt wurde, führt die hohe Biegsamkeit der Organosiloxankette in einigen Fällen zur Bildung innerer zyklischer Strukturen. Bei einer bestimmten optimalen Kettenlänge der Zweige wird die Zyklisierung zum dominierenden Prozeß, was Polymere mit einer spirozyklischen Struktur der Hauptkette ergeben kann.

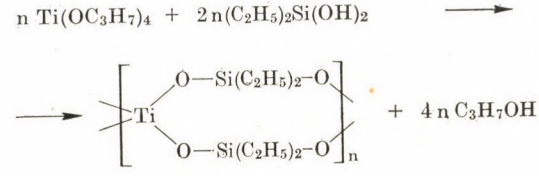
So werden bei der thermischen Polykondensation von Tetrakis-(3,5,7-trimethyl-3,5,7-triphenyl-7-hydroxy)silan und Tetrakis-(3,5,7-trimethyl-3,5,7-triphenyl-7-hydroxy)titan spirozyklische Verbindungen nach dem folgenden Schema erhalten:



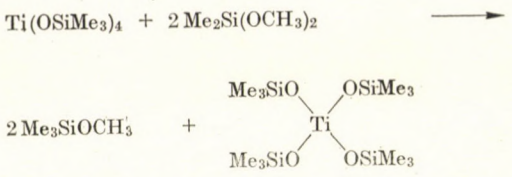
Bei der Polykondensation der verzweigten kreuzartigen Oligomeren mit organischen Silizium- oder Titanderivaten werden auch spirozyklische Polymere gebildet:



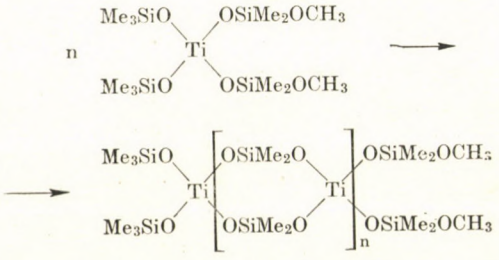
Die Bildung der spirozyklischen Verbindungen aus Oligomeren wurde auch bei der Polykondensation von Tetrapropoxytitan mit Diäthylsilandiol beobachtet:



Von Interesse ist auch die Polykondensation von Tetrakis-trimethylsiloxy-titan mit Dimethyldimethoxysilan. In der ersten Stufe dieser Reaktion wird Trimethylmethoxysilan abgespaltet:



Bei weiterer Polykondensation bildet sich ein spirozyklisches Polymere:



Die Analyse der erhaltenen Polymeren nach der Diffusions-Sedimentationsmethode hat gezeigt, daß das Polymer eine hochmolekulare Fraktion mit dem Molekulargewicht von 60 000 bis 3 000 000 und eine niedermolekulare Fraktion mit dem Molekulargewicht bis 3000 enthält. Ähnliche Meßergebnisse hat die Gelchromatographie ergeben.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Polykondensation als eine Methode zur Herstellung der Polymeren mit anorganischen Hauptketten der Moleküle ausgedehnt verwendet werden kann.

A. A. Zhdanov; Institut der Elementorganischen Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau, USSR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 209—222 (1974)

EINIGE PROBLEME DER NICHTGLEICHGEWICHTS-POLYKONDENSATION IN LÖSUNG*

S. V. VINOGRADOVA, V. A. VASNJÖV und YU. I. PERFILOV

(Institut der Elementorganischen Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Erstmals wurde der Einfluß der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsstoffe und der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung und den Aufbau der Makromoleküle eines Copolymeren bei der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung am Beispiel einer akzeptor-katalytischen Polyveresterung einiger Bisphenole und Hexamethylenglykol mit Terephthalsäurechlorid in Gegenwart von Triäthylamin untersucht.

Die Einführung der ganzen Menge des Interpolymeren in die Reaktion am Anfang der Copolykondensation führt zur Bildung von Kopolymeren mit statistischer Verteilung der Bausteine in polymeren Ketten unabhängig von der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der verwendeten Comonomeren. Sogar die Stufeneinführung (eine allmähliche Einführung) der Comonomeren in die Reaktionszone ist ungenügend, um Blockkopolymere herzustellen.

Für die Synthese von Blockkopolymeren durch eine Einstufen-Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung ist es notwending, daß die Ausgangskomonomeren unterschiedliche Reaktionsfähigkeiten haben und die Geschwindigkeit der Einführung des Intermonomeren niedriger als die Geschwindigkeit seiner Wechselwirkung mit dem reaktionsfähigeren Comonomeren sein soll. Die Änderung dieser Faktoren führt zu Blockcopolymeren mit verschiedener Länge der Blocksegmente.

Die Entwicklung der Chemie der hochmolekularen Verbindungen ist mit der Suche nach neuen Methoden der Synthese von Polymeren eng verbunden. Neben solchen einem »klassischen« Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Verbindungen, wie die Gleichgewichtspolykondensation, wird in letzter Zeit die Nichtgleichgewichtspolykondensation immer häufiger verwendet. Die Abwesenheit der Zwischenketten-Wechselwirkung macht diese Methode für eine gezielte Synthese von Copolymeren mit verschiedenen Strukturen geeignet. In dieser Hinsicht bietet die Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung die besten Perspektiven, weil hier im Unterschied zur Heterophasen-Polykondensation der Einfluß der Diffusionsfaktoren auf ein Mindestmaß herabgesetzt ist. Es besteht kein Zweifel, daß das Problem der Struktur und der Zusammensetzung von Copolymeren, die nach der Nichtgleichgewichtspolykondensation hergestellt werden, nicht nur vom praktischen Standpunkt aus interessant, sondern auch für weitere Entwicklung der Theorie der Poly-

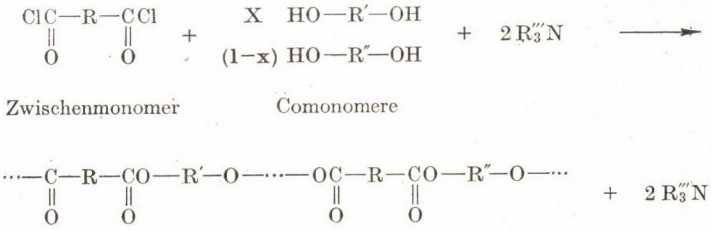
* Vortrag, gehaltenauf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

kondensationsprozesse von großer Bedeutung ist. Zu Beginn dieser Arbeit gab es in der Literatur keine Angaben über die Struktur der Copolymeren, die bei der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung gebildet werden.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsfähigkeit der Ausgangssubstanzen und verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Kettenstruktur des Copolymeren im Laufe der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung.

Gegenwärtig ist die Meinung verbreitet, daß ein größerer oder kleinerer Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Comonomeren der entscheidende Faktor ist, der die Copolymerenstruktur bei der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung beeinflußt; bei einem bedeutenden Unterschied in der Reaktivität der Ausgangssubstanzen sollen Blockcopolymere entstehen.

Für Untersuchung wählten wir Copolyester, die bei der akzeptorkatalytischen Polyveresterung in Gegenwart von tertiären Aminen erhalten wurden. Es ist bekannt, daß dies ein typischer irreversibler Prozeß ist, der praktisch keine Austauschreaktionen aufweist [1].

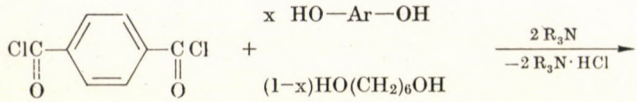


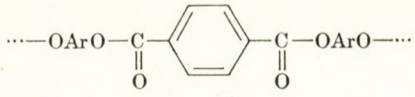
mit $0 < x < 1$.

Für die qualitative Auswertung der Struktur der Polymerizationscopolymeren findet die Methode der kernmagnetischen Resonanz breite Verwendung. Es war zweckmäßig, diese hochleistungsfähige Methode für die Erfüllung der Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit auszunutzen: zur Bestimmung der Struktur der Copolymeren, die durch die Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung synthetisiert wurden.

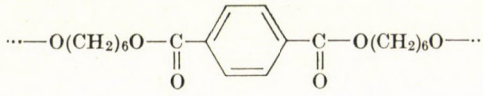
Um ein mit Rücksicht auf die KMR—H^1 passendes System zu wählen, wurden die Spektren einer Reihe von Polyestern untersucht, die aus Terephthalsäurechlorid und verschiedenen Diolen durch die akzeptorkatalytische Polyveresterung synthetisiert wurden. Es stellte sich heraus, daß die Phenylenprotone der Terephthalsäurereste unabhängig davon, mit welchen Phenolen sie die Estergruppe bilden, in Polyarylaten immer dieselbe chemische Verschiebung im Bereich von 8,4 p.p.m. (δ-Skala) haben. Wenn der Terephthalsäurerest zwischen den Resten des aliphatischen Diols (Hexamethylenglykol) liegt, rückt sich die chemische Verschiebung in die Richtung des stärkeren Feldes und beträgt 8,1 p.p.m. Es konnte angenommen werden, daß die Ver-

wendung von Bisphenol und Glykol als Comonomere ermöglicht, die Struktur solcher Copolyester mittels der KMR-Methode zu untersuchen:

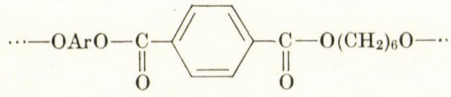




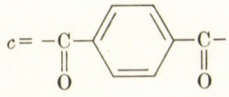
aca



bcb

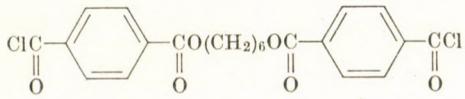


acb

mit $a = -OArO-$, $b = -O(CH_2)_6O-$, $c =$ 

Die KMR-Spektren der erhaltenen Copolyester hatten drei Signale im Bereich von 8,1 bis 8,4 p.p.m. Die Signale mit chemischen Verschiebungen von 8,1 und 8,4 p.p.m. werden von den Triaden *aca* und *bcb* hervorgerufen, die den entsprechenden Homopolyestern zugrunde liegen. Man konnte annehmen, daß die Anwesenheit des Signals mit der chemischen Verschiebung von 8,3 p.p.m. durch die der *acb*-Triade im Copolymeren bedingt ist.

Um das zu beweisen, wurde Disäurechlorid aus Terephthalsäurechlorid und Hexamethylenglykol hergestellt, dessen akzeptor-katalytische Polyver-



esterung mit Dichlordian in Gegenwart von Triäthylamin ein aus den *acb*-Triaden bestehendes, regulär-wechselndes Copolymer ergab. Wie auch erwartet wurde, gab es im KMR-Spektrum dieses Copolymeren ein Signal mit der chemischen Verschiebung von 8,3 p.p.m. im Bereich von 8,1 bis 8,4 p.p.m.

Die erhaltenen Resultate zeugen einerseits von richtiger Auswertung aller Signale im KMR-Spektrum des Copolyesters, und weisen andererseits auf die Möglichkeit hin, diese Methode für die Analyse der Copolymeren aus Terephthalsäurechlorid, Bisphenol und Glykol anzuwenden.

Der relative Gehalt an den *aca*-, *acb*- und *bcb*-Triaden sowie die Molanteile (N) der *ac*- und *bc*-Bausteine wurden aus Integralintensitäten der Signale der entsprechenden Triaden ermittelt. Aufgrund der resultierenden Werte wurden die Wahrscheinlichkeiten der Position der *ac*-Bausteine nach den *bc* (*Pab*) und die der *bc*-Bausteine nach den *ac* (*Pba*) [2]. Die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten charakterisiert den Unordnungsgrad (B) des Copolymeren: $B = Pab + Pba$. $B = 0$ ist für das Gemisch von Homopolymeren charakteristisch, $B = 2$ hingegen bedeutet, daß das Copolymere eine regulär alternierende Struktur hat. Wenn $B = 1$ ist, weist das Copolymere eine statistische Verteilung der Grundbausteine in den Polymerketten auf, $0 < B < 1$ ist für den Bereich der Blockcopolymeren kennzeichnend.

In unserer Arbeit wurde die Struktur der nach verschiedenen Copolykondensationsprozessen hergestellten Copolyester untersucht, d. h. nach Ein-, Zwei- und Dreistufencopolykondensation.

Im ersten Fall befanden sich alle Ausgangsstoffe in der Reaktionszone von Anfang an. Im zweiten Fall wurde die Polykondensation eines der Copolymeren mit dem Intermonomeren durchgeführt, und erst dann wurde das zweite Comonomere eingeführt. Im dritten Fall wurde zuerst die Polykondensation jedes der Comonomeren mit dem Intermonomeren durchgeführt, und dann vereinigte man die Reaktionssysteme.

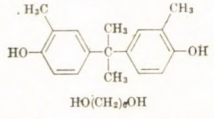
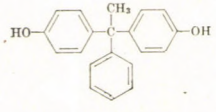
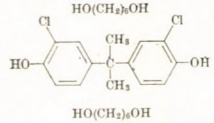
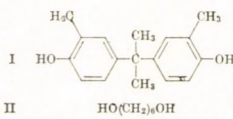
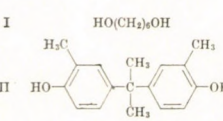
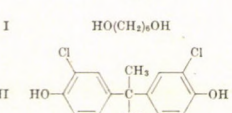
Für die Untersuchung des Einflusses der relativen Reaktionsfähigkeit der Comonomeren auf die Struktur der Copolyester im Laufe der Einstufencopolykondensation wurde die Copolykondensation von Terephthalsäurechlorid mit drei Paaren von Diolen mit verschiedenen Copolykondensationskonstanten ($r = 5{,}3-33$) durchgeführt [3]. Die Reaktion wurde mit der Einführung von Triäthylamin in die Lösung der Ausgangsstoffe in Dichloräthan ausgelöst (Methode B).

Die Analyse der erhaltenen Copolyester nach der KMR-Methode zeigte, daß die Parameter, die die Verteilung der Grundbausteine in polymeren Ketten charakterisieren (relativer Gehalt an Triaden, Unordnungsgrad und durchschnittliche Länge der Blöcke), hängen wenig von der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Ausgangscomonomeren ab (Tab. I, Nr. 1—3) [4]. In allen Fällen war der Wert des Unordnungsgrades annähernd 1,0 ($B = 1$, 0,8—1,24), was soviel bedeutete, daß sich die Verteilung der Grundbausteine in den Makromolekülen der statistischen Verteilung näherte.

Am Beispiel der Polykondensation von Terephthalsäurechlorid mit Dichlordian und Hexamethylenglykol ($r \sim 33$) wurde der Einfluß des Molverhältnisses von Diolen (von 0,2 : 0,8 bis auf 0,8 : 0,2) im Ausgangsgemisch auf

Tabelle I

Einfluß der Reaktionsfähigkeit von Diolen auf die Struktur der Copolyester, die bei der Einstufencopolykondensation in Dichloräthan bei 40°C in Gegenwart von Triäthylamin hergestellt wurden

Nr	Ausgangsdiole (Molverhältnis 1 : 1)		Ausbeute des Copolymeren, %	$\eta_{red}^{25°}$, (0,5%-e Lösung in Tetrachloräthan), dl/g	Triadengehalt, Molanteile			Bausteingehalt, Molanteile		Wahrscheinlichkeit der Position der *ab*- und *ba*-Bausteine		Blocklänge		Unordnungsgrad des Copolymeren, *B*
	Formel	r[3]			*aca*	*acb*	*bcb*	*Nac*	*Nbc*	*Pab*	*Pba*	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1		5,3	91	0,31	0,19	0,62	0,19	0,50	0,50	0,62	0,62	1,6	1,6	1,24
2		13,2	97	0,45	0,23	0,54	0,23	0,50	0,50	0,54	0,54	1,9	1,9	1,08
3		33	93	0,52	0,22	0,56	0,22	0,50	0,50	0,56	0,56	1,8	1,8	1,12
4	I  II	∞*	95	0,34	0,19	0,64	0,17	0,51	0,49	0,63	0,65	1,6	1,5	1,28
5	I  II	∞*	90	0,37	0,16	0,66	0,18	0,49	0,51	0,67	0,65	1,5	1,5	1,32
6	I  II	∞*	97	0,41	0,16	0,64	0,20	0,48	0,52	0,67	0,61	1,5	1,6	1,28

* Stufencopolykondensation: in der ersten Stufe wurde Triäthylamin zu der Lösung von Terephthalsäurechlorid und Diol I zugegeben, und die Polykondensation wurde 30 min lang durchgeführt; die zweite Stufe dauerte 1 Stunde nach der Einführung von Diol II.

die Struktur der Copolyester untersucht. Es wurde festgestellt, daß beim Äquimolenverhältnis von Comonomeren im Ausgangsgemisch die Wahrscheinlichkeiten *Pba* und *Pab* gleich sind. Die Verminderung des Molgehaltes von einem der Comonomeren, zum Beispiel Dichlordian, vergrößert die *Pab*- und vermindert entsprechend die *Pba*-Wahrscheinlichkeit.

Der Unordnungsgrad, der durch die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten bestimmt wird, hängt jedoch nicht von dem Molverhältnis der Comonomeren im Ausgangsgemisch ab und sein Wert nähert sich 1,0 ($B = 1{,}10-1{,}15$).

Es war höchst interessant festzustellen, wie die Struktur des Copolyesters im Laufe der akzeptor-katalytischen Polyveresterung verändert wurde. Es wurde die Reaktion von Terephthalsäure mit zwei Paaren von Comonomeren mit verschiedenen Copolykondensationskonstanten in Gegenwart von Triäthylamin untersucht. Als solche Comonomere wurden Dichlordian-Hexamethylenglykol ($r = 5{,}3$) verwendet. Es wurde festgestellt, daß sich die Zusammensetzung des Copolymeren während der Reaktion änderte. So ist das Copolymere am Anfang der Reaktion mit den Bausteinen bereichert, die das reaktionsfähigere Comonomere enthalten; am Ende der Reaktion wird der relative Gehalt an den von verschiedenen Comonomeren gebildeten Grundbausteinen ausgeglichen. Zum Unterschied zur Zusammensetzung bleibt der Wert des Unordnungsgrades der Copolyester während der ganzen Reaktion konstant, wobei der Wert $B = 1{,}10-1{,}20$ auf eine annähernd statistische Verteilung der Grundbausteine in den Makromolekülen hindeutet.

Somit wurde festgestellt, daß der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Comonomeren bei der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung nur zur Folge hat, daß im Laufe der Reaktion die Zusammensetzung des Copolymeren geändert wird, während der Charakter der Verteilung der Grundbausteine in der Kette derselbe bleibt und sich der statistischen Verteilung nähert.

Die unter homogenen Bedingungen (nach Methode *B*) synthetisierten Copolyester wurden aus Comonomeren erhalten, deren maximale Copolykondensationskonstante 33 betrug. Die Zweistufencopolykondensation modellierte einen unendlich großen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Comonomeren $r \to \infty$. Tatsächlich soll, bei einem unendlich hohen Wert von r, die Copolykondensation in zwei Stufen verlaufen: zuerst reagiert das reaktionsfähigere Comonomer und erst dann nimmt das weniger aktive Comonomer an der Polykondensation teil.

Es soll bemerkt werden, daß mehrere Forscher die Stufencopolykondensation als eine geeignete Methode zur Synthese von Blockcopolymeren vorschlagen.

Die akzeptor-katalytische Stufencopolykondensation wurde von uns auf folgende Weise durchgeführt: Triäthylamin wurde in die Lösung von Terephthalsäurechlorid (0,2 Mol/l) und eines der Comonomeren in Dichloräthan eingeführt, was als der Reaktionsanfang betrachtet werden konnte. Nach der

Beendigung der Reaktion (in 30 Min) wurde das zweite Monomere hinzugefügt. Das Molverhältnis des Intermonomeren und der Comonomeren war 1 : 0,5 : 0,5.

Es ergab sich (Tab. I, Nr. 4—6), daß in Copolyestern, die mittels der Stufenpolykondensation erhalten wurden, die Bausteinverteilung in den Ketten sich der statistischen nähert [4, 5]. Es ist also einsichtlich, daß sogar die Modellierung eines unendlich großen Unterschiedes in der Reaktionsfähigkeit von Comonomeren zu keinen Blockpolymeren führt. Keine Blockpolymeren wurden auch durch die Stufenpolykondensation von Terephthalsäurechlorid mit Dichlordianen und Hexamethylenglykol bei unterschiedlichen Molverhältnis derselben gebildet.

Darauf ist es zurückzuführen, daß bei der Stufeneinführung der Comonomeren in die Reaktion die Regel der Äquivalenz der funktionellen Gruppen in der ersten Stufe nicht erfüllt wird. Infolgedessen ist es unmöglich, mittels der Copolykondensation in Lösung bei einem wesentlichen Überschuß an Intermonomeren ein Polymeres mit einen recht hohen Molekulargewicht zu erhalten.

Es soll bemerkt werden, daß der Wert des Unordnungsgrades etwas höher als 1,0 liegt (bei statistischer Verteilung $B = 1$). Der Wert $B = 1{,}3$ bedeutet einen größeren Beitrag der *acb*-Triade, als das die statistische Verteilung der Bausteine erfordert. Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß die Reaktionsfähigkeit der zweiten COCl-Gruppe von Terephthalsäurechlorid (des Intermonomeren) abnimmt, nachdem die erste Gruppe in die Reaktion eingetreten ist.

Ergebnisse, die im Laboratorium für Heterokettenpolymeren des INEOS AN SSSR erzielt sind, zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstante der zweiten COCl-Gruppe von Terephthalsäurechlorid in der Reaktion mit Phenol in Gegenwart von Triäthylamin (Dioxan, 25°C) um das 1,5-fache kleiner wird. Das spricht für die Richtigkeit der obenerwähnten Annahme.

Aus den erhaltenen Resultaten kann man also schließen, daß die gleichzeitige Einführung der ganzen Menge des Intermonomeren in die Reaktion die Bildung von statistischen Copolymeren vermittelt. Es konnte angenommen werden, daß bei der allmählichen Einführung des Intermonomeren die Copolykondensation unter Bedingung des Mangels an Terephthalsäurechlorid abläuft, wenn die Geschwindigkeit der Reaktion des Intermonomeren mit dem reaktionsfähigeren Comonomeren höher als die der Eingabe des Intermonomeren in die Reaktionszone ist. Bei $r \neq 1$ reagiert dann das Intermonomere hauptsächlich mit dem reaktionsfähigeren Comonomeren. Unter diesen Bedingungen wird in einem bestimmten Moment die Äquivalenz der COCl-Gruppen des Intermonomeren und OH-Gruppen der reaktionsfähigeren Comonomeren realisiert, und dadurch werden optimale Bedingungen für das Wachstum der entsprechenden polymeren Ketten geschaffen.

Es schien uns die Untersuchung des Einflusses der Einführung der Ausgangsstoffe von solcher Art in die Reaktion auf die Bildung der polymeren Kette eines Copolymeren interessant zu sein.

Das Intermonomere wurde auf zweierlei Arten in die Reaktion eingeführt. Im ersten Fall wurde das ganze Intermonomere im festen Zustand zur Lösung von Diol und Triäthylamin hinzugefügt, und die Allmählichkeit seiner Einführung in die Reaktionszone wurde die Geschwindigkeit seiner Auflösung kontrolliert (Methode *A*). Im zweiten Fall wurde anstatt des festen Säurechlorids seine Lösung in Dichloräthan benutzt, die in die Reaktionszone mit bestimmter Geschwindigkeit eingeführt wurde.

Nach der ersten Methode wurde die Copolykondensation von Terephthalsäurechlorid mit fünf Paaren von Diolen mit verschiedenen Copolykondensationskonstanten ($r = 5{,}3-33$) durchgeführt (Tab. II) [5]. Das Molverhältnis des Intermonomeren und Comonomeren war 1,0 : 0,5 : 0,5.

Es wurde festgestellt, daß die Einführung des Intermonomeren in die Reaktionszone im festen Zustand die Bildung von Blockpolymeren begünstigt ($B = 0{,}20-0{,}50$), wobei die Blocklänge und der Unordnungsgrad von der Copolykondensationskonstante abhängt. Die Erhöhung der Copolykondensationskonstante, d. h. der zunehmende Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Comonomeren, setzt den Unordnungsgrad herab und vergrößert die mittlere Länge der Blöcke (Tab. II).

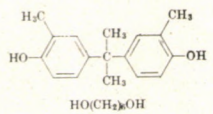
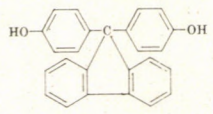
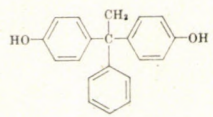
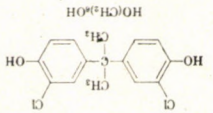
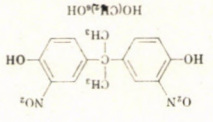
Die Untersuchung des Einflusses des Ausgangsmolverhältnisses der Comonomeren (von 0,2 : 0,8 bis 0,8 : 0,2) bei der Reaktion von Terephthalsäurechlorid mit Dichlordian und Hexamethylenglykol hat gezeigt, daß in diesem Fall Blockcopolymere entstehen.

Einer der Gründe der Abhängigkeit der Blocklänge im Copolymeren von der Copolykondensationskonstante kann die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der Makromolekülen von der Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion des Intermonomeren mit dem reaktionsfähigeren Comonomeren und der der Eingabe des Intermonomeren in die Reaktionszone sein. Für die Überprüfung dieser Annahme wurden Homopolymere aus Terephthalsäurechlorid und Diol (Dichlordian oder Hexamethylenglykol) hergestellt, wobei Säurechlorid im Überschuß genommen wurde. Es stellte sich heraus, daß im Fall von Polychlordian die reduzierte Viskosität von Polyarylaten von der Reihenfolge der Einführung der Ausgangsstoffe in die Reaktionszone abhängig war: Polymere, die bei der Hinzufügung von festem Terephthalsäurechlorid zur Lösung von Bisphenol und Triäthylamin hergestellt wurden, hatten höhere Molekulargewichte (Abb. 1).

Die Reihenfolge der Einführung der Ausgangskomponenten hat einen geringen Einfluß auf die reduzierte Viskosität der Copolyester, die aus dem wenig reaktionsfähigen Hexamethylenglykol erhalten wurden. Hier ist die Geschwindigkeit der Auflösung von Terephthalsäurechlorid höher als die

Tabelle II

Einfluß der Reaktionsfähigkeit von Diolen auf die Struktur von Copolyestern, die durch die Copolykondensation in Dichloräthan bei 40°C in Gegenwart von Triäthylamin erhalten wurden (Methode A)

Nr	Ausgangsdiole Molverhältnis (1 : 1)		Ausbeute des Copolymeren, %	$\eta^{25°}_{red.}$ (0,5%-e Lösung in Tetrachloräthan), dl/g	Triadengehalt, Molanteile			Bausteingehalt, Molanteile		Wahrscheinlichkeit der Position der *ab*- und *ba*-Bausteine		Blocklänge		Unordnungsgrad, *B*
	Formel	*r* [3]			*aca*	*acb*	*bcb*	*Nac*	*Nbc*	*Pab*	*Pba*	$\bar{n}_{ac}$	n_{bc}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	 $HO(CH_2)_6OH$	5,3	95	0,47	0,39	0,23	0,38	0,50	0,50	0,23	0,23	4,4	4,4	0,46
2	 $HO(CH_2)_6OH$	12,6	95	0,50	0,41	0,18	0,41	0,50	0,50	0,18	0,18	5,6	5,6	0,36
3	 $HO(CH_2)_6OH$	13,3	90	0,54	0,42	0,19	0,39	0,51	0,49	0,18	0,20	5,4	5,1	0,38
4	 $HO(CH_2)_6OH$	31	96	0,55	0,43	0,12	0,45	0,49	0,51	0,12	0,12	8,2	8,5	0,24
5	 $HO(CH_2)_6OH$	33	95	0,62	0,45	0,11	0,44	0,50	0,50	0,11	0,11	9,2	9,2	0,22

seiner Reaktion mit Hexamethylendiamin, und die Bedingung der Äquivalenz der funktionellen Gruppen wird in beiden Verfahren in gleichem Maße nicht erfüllt. Diese Ergebnisse erklären, warum bei der Stufencopolykondensation die Einführung von festem Terephthalsäurechlorid in die Lösung von Diol und Triäthylamin die Möglichkeit bietet, je nach der Reaktionsfähigkeit des

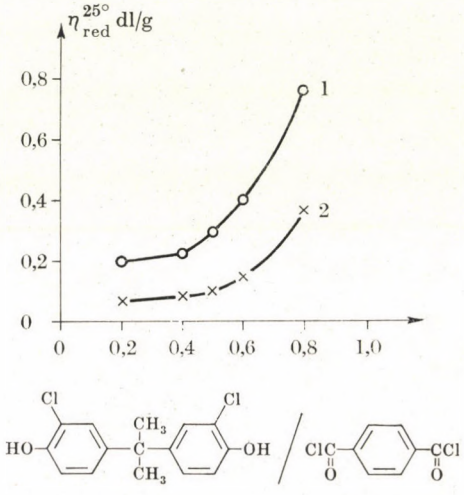


Abb. 1. Abhängigkeit der reduzierten Viskosität der Polyester in Tetrachloräthan von dem Ausgangsmolverhältnis von Dichlordian und Terephthalsäurechlorid im Reaktionsgemisch

1. Festes Terephthalsäurechlorid wurde in die Lösung von Dichlordian und Triäthylamin eingeführt

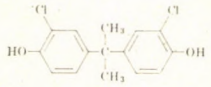
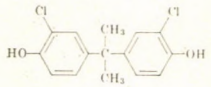
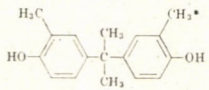
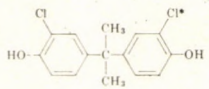
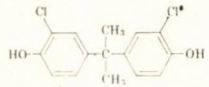
2. Triäthylamin wurde in die Lösung von Dichlordian und Terephthalsäurechlorid eingeführt

Diols Copolymere mit verschiedener Blocklänge zu erhalten (Tab. III). Die Verwendung von Hexamethylenglykol auf der ersten Reaktionsstufe führt zur statistischen Verteilung der Grundbausteine im Copolyester. Das Ansteigen der Reaktionsfähigkeit des Diols setzt den Unordnungsgrad des Copolyssters herab und vergrößert dementsprechend die Blocklänge (Tab. III).

Nach dem zweiten Verfahren wird die Allmählichkeit der Einführung des Intermonomeren durch die Benutzung seiner Lösungen erzielt, die in die Reaktionszone mit bestimmter Geschwindigkeit eingebracht werden. Wenn die ganze Lösung von Terephthalsäurechlorid zur Lösung von Bisphenol, Hexamethylenglykol und Triäthylamin hinzugefügt wird, so nähert sich die Größe des Unordnungsgrades derjenigen, die der statistischen Verteilung der Bausteine entspricht. Bei genügend langdauernder Einführung des Intermonomeren in die Reaktionszone nimmt der Unordnungsgrad ab (Abb. 2), wobei der Kennwert B von der Copolykondensationskonstante abhängt (Abb. 2).

Tabelle III

Abhängigkeit der Struktur der Copolyester von der Reihenfolge der Einführung der Ausgangsdiole in die Reaktionszone bei der Zweistufenpolykondensation

Nr	Reihenfolge der Einführung der Ausgangsstoffe		Ausbeute des Copolymeren, %	$\eta_{red.}^{25°}$ (0,5%-e Lösung in Tetrachloräthan), dl/g	Triadengehalt, Molanteile			Bausteingehalt Molanteile,		Wahrscheinlichkeit der Position der *ab*- und *ba*-Bausteine		Blocklänge		Unordnungsgrad des Copolymeren, *B*
	1. Stufe	2. Stufe			*aca*	*acb*	*bcb*	*Nac*	*Nbc*	*Pab*	*Pba*	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	$HO(CH_2)_6OH$*		93	0,33	0,17	0,62	0,21	0,48	0,52	0,64	0,59	1,6	1,7	1,23
2	$HO(CH_2)_6OH$**		87	0,34	0,40	0,17	0,43	0,47	0,53	0,18	0,16	5,6	6,0	0,34
3		$HO(CH_2)_6OH$	87	0,35	0,39	0,30	0,31	0,54	0,46	0,28	0,33	3,6	3,0	0,61
4		$HO(CH_2)_6OH$	86	0,44	0,47	0,12	0,41	0,53	0,47	0,11	0,13	9,1	7,7	0,24
5		**	85	0,56	0,54	0,09	0,37	0,58	0,42	0,08	0,10	11,5	10,0	0,18

* In der ersten Stufe wurde festes Terephthalsäurechlorid (0,2 Mol/l) bei 40°C zur Lösung von Diol und Triäthylamin in Dichloräthan hinzugefügt, die Polykondensation dauerte 30 min. In der zweiten Stufe wurde Diol ins Reaktionsgemisch eingeführt, die Reaktion dauerte 1 Stunde.
** Terephthalsäurechlorid wurde in Dichloräthanlösung während 15 min in die Reaktion eingeführt.

Es wurde also gezeigt, daß eine allmähliche Einführung des Intermonomeren in die Lösung des Comonomeren und Akzeptor-Katalysators die Bildung von Blockcopolymeren vermittelt. Die Größe der Blöcke im Copolymeren hängt von der Copolykondensationskonstante der Comonomeren und der Dauer der Einführung des Intermonomeren in die Reaktionszone ab.

Untersucht wurde auch die Möglichkeit zur Herstellung von Blockcopolymeren durch Dreistufenpolykondensation, wobei man die Polykonden-

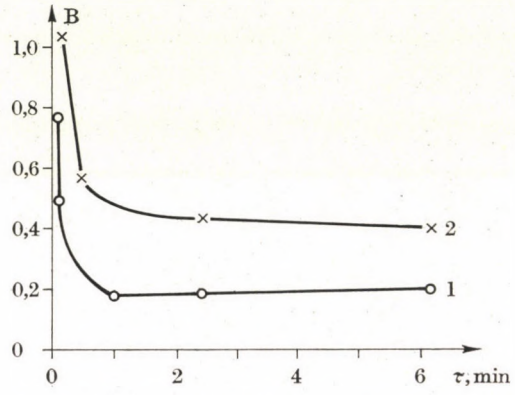


Abb. 2. Abhängigkeit des Unordnungsgrades des Copolyesters von der Dauer der Einführung der Lösung von Terephthalsäurechlorid in die Lösung von (1) Dichlordian, Hexamethylenglykol und Triäthylamin, (2) Dimethyldian, Hexamethylenglykol und Triäthylamin

sation eines jeden Comonomeren mit dem Intermonomeren in verschiedenen Reaktionssystemen durchführte. In einem Fall wurde das Intermonomer im Überschuß bezogen auf das Comonomer eingeführt, im anderen in kleineren Mengen, so daß die summarischen Molmengen der funktionellen Gruppen des Intermonomeren und der Comonomeren in beiden Reaktionssystemen gleich waren. Nach Beendigung der Polykondensation in jedem System wurden sie vereinigt, und die Reaktion wurde fortgesetzt.

Es wurde gefunden, daß der Unordnungsgrad und die mittlere Länge der Blöcke im Copolymeren durch die Größe der reagierenden funktionellen Gruppen in jedem System bestimmt wird. So wird den niedrigsten Wert des Unordnungsgrades bei der größten Annäherung an die Äquivalenz der funktionellen Gruppen des Intermonomeren und Comonomeren erzielt (Tab. IV, Nr. 3).

Tabelle IV

*Abhängigkeit der Struktur der Copolyester vom Molverhältnis von Terephthalsäurechlorid und Diolen (Dreistufenpolykondensation)**

Nr	Molverhältnis		Ausbeute des Copolymeren, %	$\eta_{red.}^{25°}$ (0,5%ige Lösung in Tetrachloräthan), dl/g	Triadengehalt, Molanteile			Bausteingehalt, Molanteile		Wahrscheinlichkeit der Position der *ab*- und *ba*-Bausteine		Blocklänge		Unordnungsgrad des Copolymeren, *B*
	Terephthalsäurechlorid/ Dichlordian	Terephthalsäurechlorid/ Hexamethylenglykol			*aca*	*acb*	*bcb*	*Nac*	*Nbc*	*Pab*	*Pba*	$\bar{n}_{ac}$	$\bar{n}_{bc}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	0,5 : 1	1,5 : 1	92	0,31	0,28	0,40	0,32	0,48	0,52	0,42	0,39	2,4	2,6	0,81
2	0,7 : 1	1,3 : 1	89	0,45	0,31	0,28	0,41	0,45	0,55	0,31	0,26	3,2	3,8	0,57
3	0,9 : 1	1,1 : 1	93	0,69	0,37	0,18	0,48	0,44	0,56	0,17	0,13	5,9	7,7	0,30

* Triäthylamin wurde in die Lösungen von Terephthalsäurechlorid und Diol in Dichloräthan bei 40°C eingeführt. Das summarische Molverhältnis von Terephthalsäurechlorid und Diolen war 1 : 0,5 : 1,5. Beide Lösungen wurden nach Beendigung der Reaktion vereinigt (in 30 min.)

Schlußfolgerung

1. Zum erstenmal wurde der Einfluß der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsstoffe und der Bedingungen des Prozesses auf die Bildung des Makromoleküls eines Copolymeren während der Nichtgleichgewichtscopolykondensation in Lösung am Beispiel der akzeptor-katalytischen Polyveresterung untersucht.

2. Es wurde festgestellt, daß die Einführung der ganzen Menge des Intermonomeren auf einmal in die Reaktionszone unabhängig vom Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der verwendeten Comonomeren zur Bildung von Copolymeren mit statistischer Verteilung der Bausteine in den polymeren Ketten führt.

3. Es wurde festgestellt, daß die stufenweise Einführung der Comonomeren in die Reaktion keine genügende Voraussetzung der Bildung von Blockcopolymeren darstellt.

Es wurde gezeigt, daß für die Synthese von Copolymeren mit einer Blockstruktur durch die Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung die Ausgangscomonomere unterschiedliche Reaktionsfähigkeit ($r \neq 1$) haben müssen und die Geschwindigkeit der Einführung des Intermonomeren niedriger als die Geschwindigkeit seiner Reaktion mit dem reaktionsfähigeren Comonomeren sein muß. Durch die Änderung der obengenannten Faktoren kann man Blockpolymere mit verschiedener Länge der Blocksegmente erhalten.

LITERATUR

1] Dubrovina, L. W., Pavlova, S. A., Vasnjöv, V. A., Vinogradova, S. V., Korschak, V. V.: Vysokomol. Sojedin., **12A**, 1308 (1970)
[2] Yamodero, R., Murano, M.: J. Polymer Sci., **A—1**, 2259 (1967)
[3] Vinogradova, S. V., Vasnjöv, V. A., Perfilov, Yu. I., Korschak, V. V.: Vysokomol. Sojedin., **14B**, 457 (1972)
[4] Korschak, V. V., Vasnjöv, V. A., Vinogradova, S. V., Okulevitsch, P. O., Perfilov, Yu. I.: DAN SSSR, **204**, 1129 (1972)
[5] Korschak, V. V., Vinogradova, S. V., Okulevitsch, P. O., Perfilov, Yu. I., Fedin, E. I.: Isv. AN. SSSR, Ser. khim. **1972**, 1629

S. V. Vinogradova
V. A. Vasnjöv
Yu. I. Perfilov
Institut der Elementorganischen Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau, USSR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 223—231 (1974)

EINIGE PROBLEME DER HETEROPOLYKONDENSATION VON ORGANOHYDROXYSILANEN MIT ORGANOHYDROGENSILANEN*

Z. LASOCKI, J. CHRUŚCIEL, T. GRACZIK, J. KULPIŃSKI und S. PIECHUCKI
(Institut für Polymere, Technische Universität Łódź, Polen)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Eine Reihe von mono- und bifunktionellen Hydroxysilanen und Hydrogensilanen wurde synthetisiert. Die Bedingungen des Heterokondensationsverlaufes mit Ausschluß von Nebenreaktionen wurden an geeigneten Monomerpaaren untersucht. Die Möglichkeit der Anwendung einer Reihe von Lösungsmitteln und Katalysatoren wurde geprüft. Zu den kinetischen Messungen wurden Dimethylformamid als Lösungsmittel und Zinkchlorid als homogener Katalysator gewählt. Zahlreiche Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden durchgeführt und die Ordnung, Geschwindigkeitskonstanten, katalytischen Konstanten und Aktivierungsenergien der Reaktion bestimmt. Es wurden Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen.

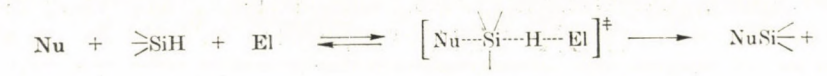
Die Kondensation Organohydroxysilane mit Organohydrogensilanen (d. h. Si—H-Bindungen enthaltende Organosilane) hat eine praktische Bedeutung wegen der Möglichkeit ihrer Ausnützung zur Vernetzung von Polyorganosiloxanolen mittels Hydrogensilanen, z. B. beim Kaltvulkanisierungsverfahren des Silikonkautschuks und auch zur Erhaltung von regulär gebildeten Siloxanblockpolymeren. Die Kinetik dieser Reaktion wurde bisher nicht untersucht. Kinetische Arbeiten können jedoch den Mechanismus der Reaktion erhellen und folglich die Wahl der richtigen Bedingungen für ein schnelles, ergiebiges, von Nebenreaktionen nicht begleitetes Verfahren ermöglichen.

Die Reaktivität der Silizium–Wasserstoff Bindung hat seit langer Zeit großes Interesse erregt, wegen der Polaritätsumkehrung der Si—H- im Vergleich zur C—H- Bindung. Die Solvolyse dieser Bindung in hydroxylhaltigen Medien wurde auch kinetisch untersucht. Arbeiten von PRICE [1], GILMAN [2], EABORN und Mitarb. [3] und neuerdings VON SHOWEN [4] sind bekannt.

Das Interesse an dieser Reaktion läßt sich durch ihre besonderen Eigentümlichkeiten als nukleophile Substitution erklären. Das Hydridion ist, unabhängig vom Medium, wegen seiner hohen Basizität eine sehr schlecht abtretende

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

Gruppe. In dem Schema der nukleophilen Substitution ist die Notwendigkeit der elektrophilen Unterstützung der Hydridionabspaltung derartlich zu sehen:



Es wird postuliert, daß bei der Basenkatalyse die Spaltung der Si—H-Bindung und die Bildung eines Wasserstoffmoleküls durch Beteiligung eines neutralen Lösungsmittelmoleküls erleichtert ist, weil dieses mit dem Silan einen besonderen Typ der Wasserstoffbindung bildet [5]:



In saurem Medium dagegen sollte der aktivierte Komplex in Gegenwart einer Protonsäure die folgende Gestalt haben [5]:



(mit SH- ein Hydroxyllösungsmittelmolekül).

Es ist klar, daß auch ein Silanol, als nukleophiles Reagens die Si—H-Bindung unter Bildung einer Siloxangruppe leicht angreifen müßte:



Die Kondensation von silanolen Hydrogensilanen wurde zum ersten Mal im Jahre 1955 von GILMAN beschrieben [6]. DOLGOV und ORLOV haben diese Kondensation 1959 in Gegenwart vom kolloidalem Nickel mit guten Ausbeuten des entsprechenden Siloxans durchgeführt [7]. BORISOV, SVIRIDOVA und ORLOVA haben die Reaktivität der Silanole in der Heterokondensation mit Dihydrogensilanen und in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure und Zinkchlorid untersucht [8]. Die Anwendung von Chloroplatinsäure als Katalysator der Heteropolykondensation von polyfunktionellen Hydroxysilanen und Hydrogensilanen wurde durch MERKER in 1961 patentiert [9] und die Patentrechte zum Vernetzungsverfahren von Silikonkautschuk nach dieser Methode wurden von Dow Corning [10] und anderen Firmen [11, 12] vorbehalten. ANDRIANOV und Mitarbeiter haben 1968 die katalytische Wirkung von Kaliumhydroxyd auf die Kondensation von Dihydrogensilanen mit Silanolen beschrie-

ben [13]. Sie haben festgestellt, daß diese Reaktion bei höheren Temperaturen mit großer Geschwindigkeit verläuft.

Die Heterokondensation von Silanolen mit Hydrogensilanen ist aus folgenden Gründen kinetisch schwer zu untersuchen:

1. Die Katalysatoren der Heterokondensation können auch die Homokondensation des Silanols katalysieren. In dieser Reaktion wird Wasser gebildet, das die Hydrolyse der Si—H-Bindung veranlassen kann: Wenn man den Reaktionsverlauf trotzdem durch Wasserstoffbestimmungen verfolgen will, muß man erst sicher sein, daß diese Nebenreaktionen nicht stattfinden, oder man muß in separaten Experimenten ihre Geschwindigkeit messen. Aus diesem Grund ist die Anwendung von basischen Katalysatoren, die die Homokondensation der Silanole und besonders der atomischen Silanole stark beschleunigen, eher zu vermeiden. Aus demselben Grund ist die Verwendung von solvolytischen Überschüssen des Silanols unmöglich.

2. Eine andere Schwierigkeit ist mit der Sicherung eines homogenen Mediums verbunden, da die Mehrzahl der potentiellen Katalysatoren anorganische salzartige Stoffe sind, die sich in organischen Flüssigkeiten nur wenig lösen.

Die folgenden Silane, Silanole, Lösungsmittel und Katalysatoren wurden geprüft:

Silane:	Et_3SiH; $MeEt_2SiH$; *n*-Pr_3SiH; Me*n*-Pr_2SiH; Me_2PhSiH; $Me_2(p\text{-}MeOPh)SiH$; $HMe_2SiOSiMe_2H$
Silanole:	Ph_3SiOH; $Ph_2MeSiOH$; $Ph_2Si(OH)_2$.
Lösungsmittel:	DMF, DMSO; Formamid; Dioxan; Nitromethan; Toluol.
Katalysatoren:	$ZnCl_2$; $ZnCl_2 + FeCl_2$; $Zn(OAc)_2$; $FeCl_3$; $NiCl_2$; $CoCl_2$; $PdCl_2$; $PdCl_2—Ph_3P$; $TiCl_4$; H_2PtCl_6; platiniertes Pt; Bu_2Sn-Dilaurat.

Die gewählten Silanole sind für ihre geringe Homokondensationsfähigkeit in sauren Medien bekannt.

Eine gasometrische Methode wurde zur Geschwindigkeitsbestimmung verwendet, in welcher der Gasdruck oder das Gasvolumen gemessen wurde.

Wenn äquivalente Anfangskonzentrationen der beiden Reaktanten genommen werden, wird die integrierte Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung vereinfacht und kann mit dem folgenden Ausdruck ersetzt werden [14]:

$$\frac{1}{p_f} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{t}\right)}{d\left(\frac{1}{\Delta p}\right)} = kCo$$

Trägt man jetzt den Kehrwert des Druckes (Δp) gegen den Kehrwert der entsprechenden Messungszeit (t) auf, so erhält man eine Gerade aus deren Neigung

sich die Reaktionsgeschwindigkeit (k) ermitteln läßt ohne den Enddruck (p_f) bestimmen zu müssen (Co ist die Anfangskonzentrationvon ≡SiH bzw. ≡SiOH).

Viele der obengenannten Katalysator–Lösungsmittel-Systeme waren für kinetische Versuche unbrauchbar wegen der Unlöslichkeit und damit verbundenen heterogenen Bedingungen der Katalyse. Zum Beispiel sind Chloroplatinsäure und Palladiumchlorid sehr wirksame Katalysatoren, sie bilden aber in allen Lösungsmitteln getrennte Phasen, was zu schlechter Reproduzierbarkeit der kinetischen Messungen führt. In Dimethylformamid ist die katalytische Wirkung vergleichsweise für Palladiumchlorid, Hexachloroplatinsäure, Zinkchlorid und Zinkacetat wie folgt: $10^3 : 10^2 : 1 : 0{,}3$.

Sowohl Chloroplatinsäure als auch Palladiumchlorid wurden infolge der Reduktion während des Reaktionsverlaufes desaktiviert. Durch Einführung einer zusätzlichen Menge des Katalysators wurde wieder eine schnelle Reaktion erhalten, die bis zur völligen Umwandlung verläuft (Abb. 1).

Die Mehrzahl der Geschwindigkeitsmessungen wurde in Dimethylformamidlösung und in Gegenwart von Zinkchlorid durchgeführt.

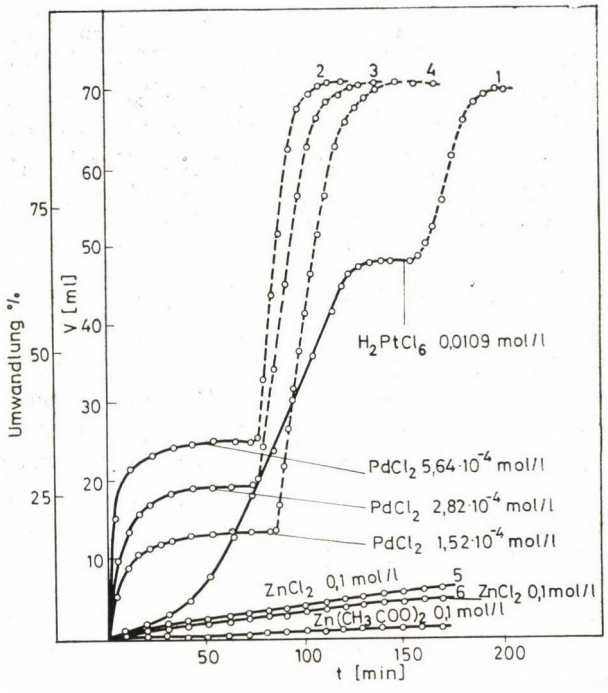


Abb. 1. Kinetische Kurven für die Kondensation von Tripropylsilan (0,15 mol/l) mit Triphenylsilanol (0,15 mol/l) in Dimethylformamid (25°C) in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren: Gestrichelte Kurven — Reaktionsverlauf mit zusätzlichen Mengen des Katalysators. Kurve 6: Reaktion mit Wasser (0,15 mol/l) als Silanpartner (statt Silanol)

Aufgrund der bisherigen kinetischen Ergebnisse kommen wir zu den folgenden Schlußfolgerungen:

1. In einem einzelnen kinetischen Experiment, in dem äquivalenten Anfangskonzentrationen des monofunktionellen Silans und Silanols angewandt wurden, verläuft die Reaktion mit annähernd zweiter kinetischer Ordnung. Für das Paar: Triphenylsilanol—Tripropylsilan erhält man nicht schlechte Geraden, wenn man, wie oben gezeigt, den Kehrwert des Druckes gegen den Kehrwert der Zeit aufträgt (Abb. 2).

2. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind direkt proportional der Katalysatorkonzentration. Abb. 3 zeigt, daß die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Zinkchloridkonzentration linear ist, woraus die katalytische Konstante ermittelt werden kann. Sie beträgt für das obengenannte Reaktantenpaar $3{,}12 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}^{-2}\ \text{min}^{-1}$.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Konstante stimmt mit der Arrheniusschen Gleichung überein und die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 26 kcal/mol.

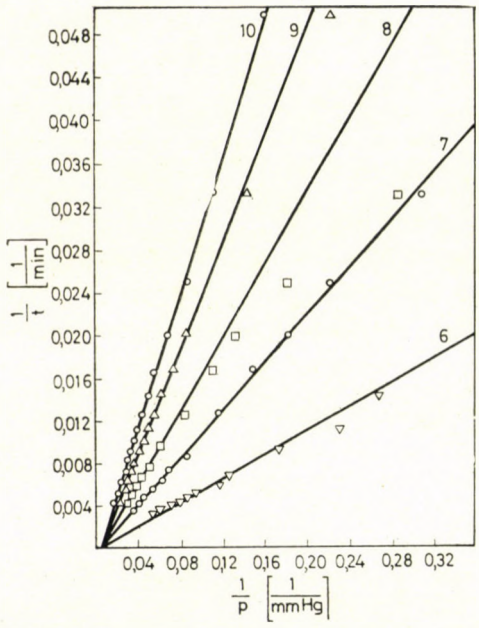


Abb. 2. Grafische Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung nach Gleichung 225. Kondensation von Tripropylsilan (0,1 mol/l) mit Triphenylsilanol (0,1 mol/l) in Dimethylformamid, 25°C

Konzentration von $ZnCl_2$	mol/l		
	6	▽	0,1
	7	○	0,2
	8	□	0,3
	9	△	0,45
	10	○	0,6

4. Bei konstanter Katalysatorkonzentration ist die Geschwindigkeitskonstante von den Reaktantenkonzentrationen unabhängig, solange die Anfangskonzentrationen in stöchiometrischer Beziehung sind. Bei konstanter Anfangskonzentration des Silans ist dennoch die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Silanols fast unabhängig.

5. Wird die Anfangskonzentration des Silans bei konstanter Silanolkonzentration erhöht, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional. Zum Schluß kann man feststellen, daß die »Zeitordnung« nahe der zweiten und die »Konzentrationsordnung« nahe der ersten ist.

6. Für das System: Silandiol–Monohydrogensilan ($Ph_2Si(OH)_2$—$MePr_2SiH$) nähert sich die Reaktion der Kinetik erster Ordnung sowohl in einem einzelnen Experiment als auch in einer Reihe von Experimenten, die mit verschiedenen

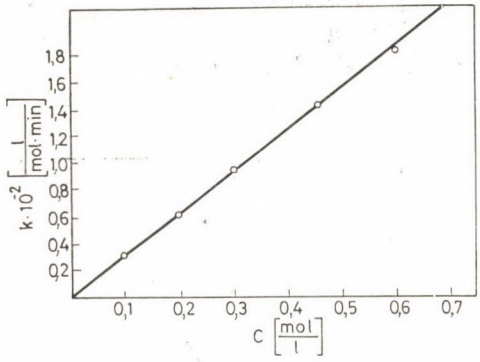


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (k)von der Zinkchloridkonzentration (c)

Anfangskonzentrationen durchgeführt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden in einem Bereich von Änderungen der Silanolanfangskonzentrationen nicht beeinflußt (Abb. 4). Die Geschwindigkeit ist immer nur der Silan- und Katalysatorkonzentration proportional. Dazu scheint die Geschwindigkeit nur wenig von der Natur des Hydroxylreagens abhängig zu sein. Die kinetische Kurve einer mit Wasser als Silanpartner durchgeführten Reaktion stimmt mit einer mit Silan-Silanol erhaltenen Geschwindigkeitskurve fast überein. (s. Abb. 1).

Es scheint logisch, daraus den Schluß zu ziehen, daß das Silanolmolekül im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion nicht teilnimmt. Das einfachste Reaktionsschema, das der Kinetik entspricht, ist folgendes:

$$\geq SiH + ZnCl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \geq SiH{-}ZnCl_2$$

$$\geq SiH{-}ZnCl_2 + \geq SiOH \xrightarrow{k_2} \geq SiOSi\leq + H_2 + ZnCl_2$$

Wenn man das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip zur Berechnung der Konzentration des Zinkchlorid–Silan Komplexes anwendet und außerdem

voraussetzt, daß $k_2 \gg k_{-1}$, so erhält man die Gleichung

$$V = k_1 \quad [\geq \mathrm{SiH}] \quad [\mathrm{ZnCl_2}]$$

die eine Gleichung nullter Ordnung in bezug auf Silanol ist. Ein ähnlicher Mechanismus, aber ohne kinetische Unterstützung, wurde durch CHUDOBIN, SERGEEVA und CHARITONOV für Reaktionen von Triorganosilanen mit Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel vorgeschlagen [15].

Die Bildung des Silan–Zinkchlorid Komplexes erleichtert den nukleophilen Angriff auf einen Siliziumatom des Silans durch ein Silanolmolekül und

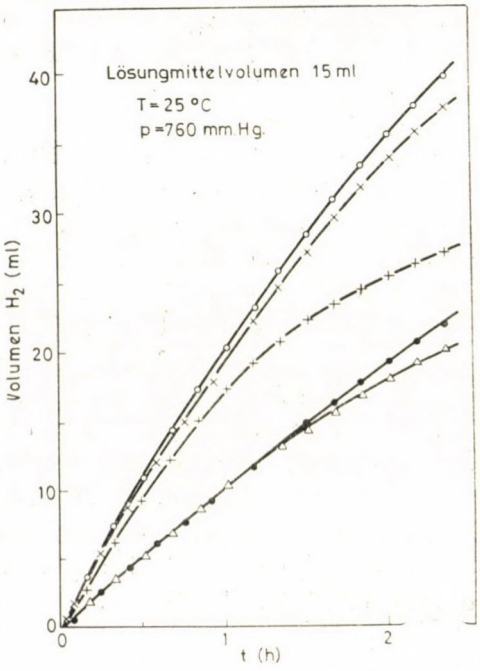
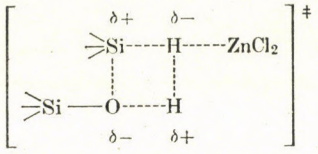


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Anfangskonzentrationen

	$MePr_2SiH$ mol/l	$Ph_2Si(OH)_2$* mol/l	$ZnCl_2$ mol/l
○	0,25	0,25	0,25
×	0,25	0,125	0,25
+	0,25	0,062	0,25
●	0,25	0,25	0,125
△	0,125	0,25	0,25

* Konzentration der OH-Gruppen

auch den Abgang des Hydridions. Es kann also angenommen werden, daß die folgende Struktur des aktivierten Komplexes wahrscheinlich ist.



Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion die mit *p*-Methoxyphenyldimethylsilan durchgeführt wurde, erwies sich um etwa 20% höher als die der Reaktion des unsubstituierten Phenyldimethylsilans. Das bedeutet, daß das Siliziumatom des Silans im Übergangszustand eine größere positive Ladung als im Ausgangszustand trägt, was mit der vorgeschlagenen Struktur des aktivierten Komplexes übereinstimmt.

Ob das wirklich ein cyklischer Übergangszustand ist, der mit einem Flankenangriff am Siliziumatom verbunden sein müßte, und wie weit die Spaltung der Si—H Bindung im Übergangszustand gelangt ist, das sind Fragen die noch weitere Untersuchungen verlangen.

Neuerdings wurden kinetische Messungen der eigentlichen Polykondensation vorgenommen, in denen Tetramethyldisiloxan und Diphenylsilandiol als bifunktionelle Monomere angewandt wurden. Die Kinetik dieser Reaktion scheint kompliziert zu sein wobei keine lineare kinetische Beziehungen einfacher Ordnung erhalten wurden. Bei der Annahme dessen, daß die Reaktion in der Anfangsperiode erster Ordnung ist, muß man demnach zu der Einsicht gelangen, daß die Geschwindigkeitskonstante mit dem Reaktionsverlauf und somit auch mit dem Siloxanpolymerkettenwachstum abfällt. Lange lineare Moleküle wären jedoch weniger reaktiv als die Monomer- oder Oligomermoleküle. In der frühen Periode ist aber die Reaktion mehr als zweimal schneller als in dem Falle des monofunktionellen Silans.

LITERATUR

[1] Price, F. P.: J. Amer. Chem. Soc., **69,** 2600 (1947)
[2] Gilman, H., Dunn, G. E.: J. Amer. Chem. Soc., **73,** 3404 (1951)
[3] Baines, J. E., Eaborn, C.: J. Chem. Soc., **(1956)** 1436
[4] O'Donnel, K., Bacon, R., Chelappa, K. L., Showen, R. L.: J. Amer. Chem. Soc., **94,** 2500 (1972)
[5] Eaborn, C.: Organosilicon Compounds. London, 1960, S. 200, 204
[6] Gilman, H., Dunn, G. E., Hartzfeld, H., Smith, A. G.: J. Amer. Chem. Soc., **77,** 1287 (1955)
[7] Dolgov, N. F., Orlov, W. N.: Dokl. Akad. Nauk., **125,** 817 (1959)
[8] Borisov, S. N., Sviridova, N. G., Orlova, W. S.: Z. Obshch. Chim., **36,** 687 (1966)
[9] U.S. Pat., 2967170 (1962)
[10] Fr. Pat. 1174146 (1956)
[11] D.B.R. Pat. 1097133 (1957)
[12] Brit. Pat. 804199

[13] ANDRIANOV, K. A., NOGAIDELI, A. J., HANANASCHVILI, L. M., NAKAIZE, L. D.: Izvest. Akad. Nauk. (1968), 2146
[14] NORRIS, J. F., SWAIN, W. H.: J. Amer. Chem. Soc. **57,** 187 (1935)
[15] CHUDOBIN, J. I., SERGEEVA, N. A., CHARITONOV, N. P.: Z. Obshch. Chim., **38,** 407 (1968)

Z. LASOCKI
I. CHRUŚCIEL
T. GRACZIK
J. KUŁPIŃSKI
S. PIECHUCKI

Institut für Polymere, Technische Universität, Łódź, Polen

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 233—238 (1974)

POLYBENZIMIDAZOPYRROLENE (PYRRONE) MIT PHENYLOXYDGLIEDERN IN DER HAUPTKETTE*

M. M. KOTON

(Institut für Hochmolekulare Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Leningrad)

Eingegangen am 5. Juni, 1973

Es wurden neue Leiterblock-Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrone) synthetisiert, welche verschiedene Phenylenoxydglieder enthalten. Ihre Eigenschaften wurden untersucht und mit Eigenschaften der dem Aufbau nach nahestehenden Polyarimide verglichen.

In den letzten Jahren hat sich das Interesse an den thermostabilen Leiterpolymeren vergrößert. Zu den besonders perspektivischen von ihnen gehören die Polymere, die mit den Imidazolgruppen gebundene aromatische Ringe enthalten. Ihre Synthese bereitet aber mehrere Schwierigkeiten und erfordert die Durchführung weiterer Untersuchungen.

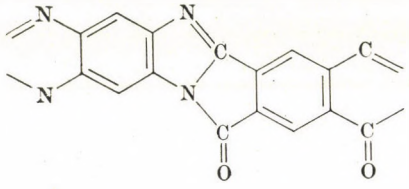
Wir haben die Synthese neuer Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrone) mit verschiedener Zahl von Phenyloxydgliedern in der Hauptkette erforscht und ihre Eigenschaften studiert. Es ist festgestellt worden, daß die Einführung von Phenyloxydgliedern in die Pyrronmoleküle es gestattet, Blockleiterpolymere mit einem größeren Grad der Zykliserung zu synthetisieren, was zu guten termischen und mechanischen Eigenschaften führt. Einige von den erhaltenen Polymeren sind bei 300—400°C zum Übergang in den elastischen Zustand fähig. Pyrrone, die Phenyloxydgruppen enthalten, sind durch genug hohe Thermostabilität gekennzeichnet.

Die Eigenschaften der Pyrrone wurden mit denen der strukturähnlichen Polyarimiden verglichen. Dabei zeigte es sich, daß die untersuchten Pyrrone eine höhere thermische Stabilität (etwa um 30—35°C) aufweisen, als die entsprechenden Polyarimide.

Ständig zunehmende Anforderungen an wärme- und temperaturwechselbeständige Polymere haben in letzten Jahren großes Interesse an Leiterpolymeren, insbesondere an denjenigen hervorgerufen, welche kondensierte aromatische und heterozyklische Ringe enthalten. Als die aussichtsreichsten von ihnen haben sich Leiterpolymere erwiesen, in welchen aromatische

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

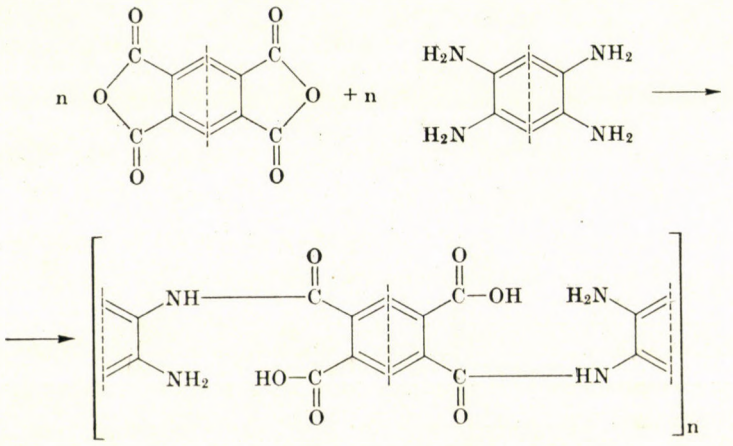
Ringe durch Imidazolongruppen verbunden sind, wobei lineare konservierte Polymere mit einer hohen Wärme- und Radiationsstabilität entstehen, welche bedeutende Massenverluste oberhalb 500°C aufweisen [1, 2]. Folien auf der Basis solcher Polymere haben eine ausreichende Festigkeit, doch sie weisen infolge der Starrheit der Polymerkette eine niedrige relative Dehnung 2—5% und einen hohen Elastizitätsmodul (42 000—66 500 kp/cm²) auf. Polymere dieser Art werden nach Polykondensationsverfahren hergestellt, wobei ihre Wärmebeständigkeit und mechanischen Eigenschaften in bedeutendem Maße von der Vollständigkeit der Zyklisierung abhängen. Daher wirft die Synthese von Polybenzimidazopyrrolonen (Pyrronen) (P) eine Reihe von Schwierig-



keiten auf [4, 5] und bedarf weiterer Untersuchungen zwecks ihrer Vervollkommnung. Die erzeugten (P) sind unschmelzbar bzw. erweichen bei Temperaturen, die ihren Zersetzungstemperaturen sehr nahe liegen, wodurch Verfahren für ihre Verarbeitung erschwert werden. Darum schien es sinnvoll, eine Untersuchung der Synthese neuer (P) vorzunehmen, welche eine verschiedene Anzahl von Phenylenoxydgliedern enthalten, den Einfluß des chemischen Aufbaus von (P) auf den Verlauf des Vorganges der Polykondensation und auf die Eigenschaften hergestellter Polymere zu erforschen. Da die (P) ihrer Struktur nach den Polyarimiden (PI) nahe stehen, welche zur Zeit intensiv untersucht werden und immer breitere praktische Anwendung finden, sind die Eigenschaften von dem Aufbau nach nahen (P) und (PI) gegenübergestellt worden, damit die Eigenschaften von Halbleiterpolymeren [6] erschöpfend offenbart werden. Die Bildungsreaktion von (P) hat man nach einer bekannten Methode [3] durchgeführt, ausgehend von Dianhydriden der Tetrakarbonsäuren und aromatischen Tetraaminen, bei Zimmertemperatur und manchmal bei einer niedriger Temperatur [4]; als Zwischenprodukt wurden Poly-(-Aminamidsäuren) (PAAS) in der Folienart erhalten. Der Vorgang der (PAAS)-Bildung kann durch die Gleichung auf Seite 235 dargestellt werden:

Diese erste Stufe der (P)-Bildung wurde am eingehendsten untersucht, da sie der Bildungsreaktion von Polyamidsäuren (PAS) bei einer Synthese aromatischer Polymide (Polyarimide) (PI) ähnlich ist. Der Aufbau von (PAAS) ist mit chemischen und physikalischen Verfahren eingehend untersucht worden. Bei der Durchführung dieser Reaktion tauchen Schwierigkeiten auf, die mit dem Gelieren von (PAAS) verbunden sind. Die weitere Umwandlung von (PAAS) in (P) erfolgt meistens an Folien durch deren Dauererwär-

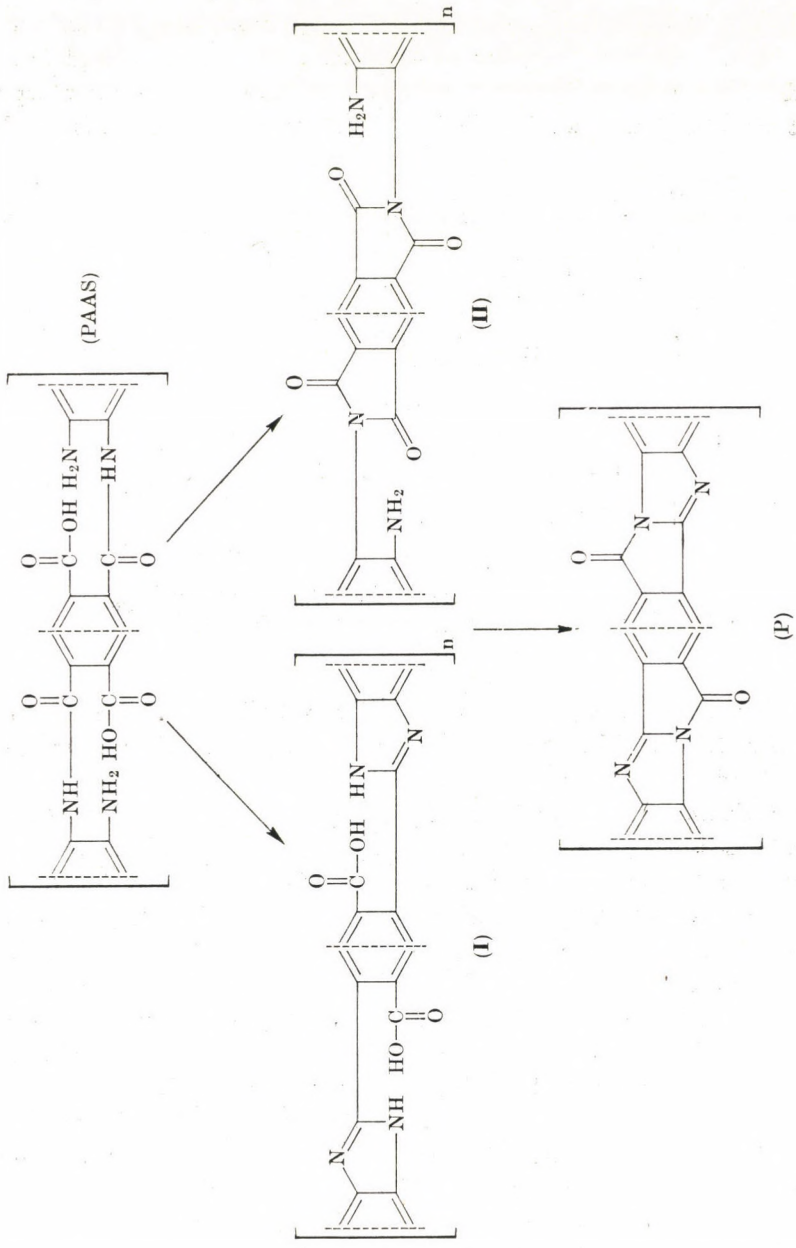
mung auf Temperaturen von 225°C bis 325°C und darüber. Die in der Literatur enthaltenen Angaben [2, 4, 5] über den Umwandlungsmechanismus der (PAAS) in die (P) geben keine eindeutige Antwort auf die Frage, über welche Stadien die Reaktion verläuft: über eine Bildung von Polykarboxybenzimidazol (I) oder über die von Polyamidoimid (II). Dabei ist auch eine gleichzeitige Bildung der beiden Polymere möglich. Nach den Daten der Infrarotspektroskopie ist nur bekannt, daß im Temperaturbereich von 150° bis 250°C die



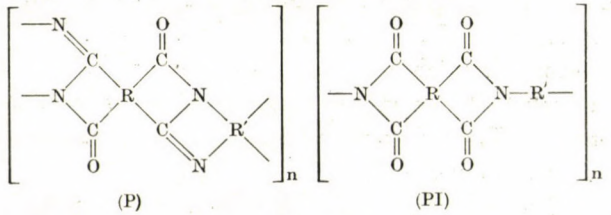
(PAAS)

Existenz aller Typen von Polymerstrukturen möglich ist. Daher kann der Vorgang der (PAAS)-Umwandlung in (P) mit dem allgemeinen Schema auf Seite 236 dargestellt werden:

Diese Umwandlung von (PAAS) in (P) kann verschiedene Abschlußstufen aufweisen. Je starrer die Struktur eines Leiterpolymers ist, desto schwieriger verläuft dieser Prozeß, weil die Konstante der Zyklisierungsgeschwindigkeit von (PAAS) bei der fortschreitenden (PAAS)-Umwandlung in (P) abnimmt, was seinerseits wie im Falle starrer Polyarimide mit einer Verminderung der Beweglichkeit der Molekularketten verbunden ist. Zuerst wird (PAAS) in erweichtem Zustand zyklisiert. Bei einer Steigerung der Zyklisierungsstufe nimmt der Erweichungspunkt von (PAAS) zu und dann verläuft der Prozeß in einem System, das sich im festen Zustand befindet, in welchem er praktisch schon aufhört. Daher ist für eine Widerherstellung des Zyklisierungsvorgangs eine weitere Temperatursteigerung erforderlich [7]. Diese Temperaturen sind aber so hoch (350°C und mehr), daß sie den Temperaturen nahe sind, bei welchen thermodestruktive Vorgänge beginnen [6, 8]. Darum können bei vollen Leiter-(P) praktisch keine hohen Umwandlungswerte (PAAS)–(P) erzielt werden. Aus diesem Grunde gibt eine Reihe von Forschern infolge der mit unterschiedlicher Vollständigkeit durchgeführten Zyklisierungs-

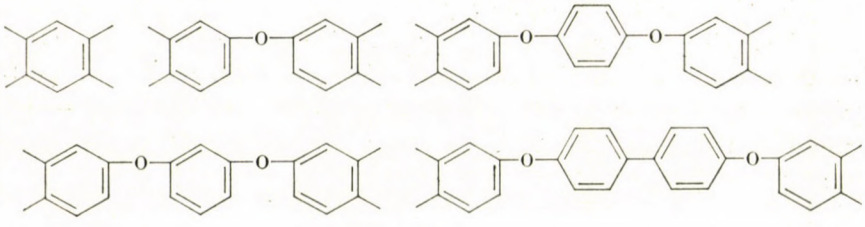

(PAAS)
(II)
(I)
(P)

reaktionen verschiedene Eigenschaften, darunter verschiedene Wärmebeständigkeit bei einem dem Aufbau nach gleichen (P) an [2, 4, 9, 10]. In dieser Hinsicht erweist sich eine Einführung von Phenylenoxydgliedern als zweckmäßig, weil die entstehenden (P) einen um 30—50°C niedrigeren Erweichungspunkt haben. Daher wird deren Ziklisierungsstufe bei der Wärmebehandlung zunehmen, da die Behandlungstemperatur über dem Erweichungspunkt von (P) liegt. Auf diese Weise ermöglicht es die Einführung der Phenylenoxydgliedern in das Makromolekül von (P), Leiterblock-Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrone) mit einer vollendeten zyklischen Struktur und folglich mit guten thermischen und mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Alle synthetisierten (P) und (PI) entsprechen den folgenden allgemeinen Formeln:



(P) (PI)

mit R =



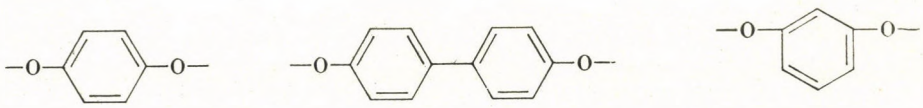
und R′ =



Bei O-Einführung in die Aminkomponente von (P) und (PI) werden Unterschiede in den Verformungs- und Festigkeitsdaten der Folien beobachtet, welche auf Besonderheiten deren chemischen Aufbaus zurückzuführen sind. In den beiden Fällen werden nicht erweichende feste Folien (Zerreißfestigkeit 1600 kp/cm²) erhalten, doch ist eine (PI)-Folie bedeutend elastischer, als eine (P)-Folie: der Wert der Zerreißdehnung ist um das Zehnfache größer (60% und 6%) und der Elastizitätsmodul um das Zweifache kleiner (35 000 und 70 000 kp/cm²). Bei O-Einführung in die Dianhydrid- und Aminkomponente gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten mit dem Unterschied, daß die Folien weicher werden, wobei T_e (Erweichungspunkt) der (P)-Folie um 115°C über T_e der (PI)-Folie liegt. Diese Daten sprechen für eine größere Starrheit des Halbleiterpyrrons, welches ausgedehntere Leiterblöcke als das entsprechende Poly-

arimid aufweist. Bei Einführung von *a*, *b* und *c* Gruppen in (P)-Dianhydridkomponenten bilden sich feste Folien, welche verschiedene T_s-Werte in Abhängigkeit von der Konfiguration dieser Gruppen aufweisen und zwar: 1) 340°C; 2) 330°C und 3) 330°C. Anscheinend werden bei der am meisten sym-

$\overline{M}n = 2400 \qquad \bar{n} \approx 12$



a b c

metrischen Metaanordnung der Benzolringe in (P) die niedrigsten T_s für die untersuchten Pyrrone beobachtet. Es ist zu bemerken, daß alle (P) einen um 70—120°C höheren Erweichungspunkt als die entsprechenden (PI) infolge einer größeren Starrheit der Halbleiterpyrrone aufweisen. Einige der untersuchten (P) sind bei Temperaturen von 300—400°C imstande, in einen hochelastischen Zustand überzugehen und andere (P) können sich strukturieren, was eine unumkehrbare Steigerung des Elastizitätsmoduls herbeiführt [6].

Wie im Falle der schon beschriebenen Pyrrone [2,4] haben die synthetisierten, Phenylenoxydgruppen enthaltenden Pyrrone eine ausreichend hohe Wärmestabilität. Die Temperaturen der endothermischen DTA-Spitze in Argon und Luft betragen für (P) sinngemäß 615—650 und 505—540°C. Polyarimide (PI) des gleichen Aufbaus weisen eine um 30—35°C niedrigere Wärmestabilität auf [6].

LITERATUR

[1] Dawans, F., Marvel, C.: J. Polym. Sci. A, **3**, 3549 (1965)
[2] Bell, V. L., Pezdirtz, G.: J. Polym. Sci. B, **3**, 977 (1965)
[3] Bell, V. L., Jewell, R. A.: J. Polym. Sci. A—1, **5**, 3043 (1967)
[4] Korschak, W. W., Rusanov, A. L., Kazarawa, R. D.: Vysokomol. Soed. A, **11**, 2090 (1969)
[5] Lajus, L. A., Bessonow, M. I., Koton, M. M., Florinsky, F. S.: Vysokomol. Soed. A, **12**, 1834 (1970)
[6] Rudakow, A. P., Florinsky, F. S., Bessonow, M. I., Koton, M. M., Kusnezow, N. P., Lajus, L. A., Smirnowa, W. E.: Vysokomol. Soed. A, **14**, 169 (1972)
[7] Koton, M. M.: Vysokomol. Soed. A, **13**, 1348 (1971)
[8] Teleschow, E. N., Feldblum, I. B., Pravednikov, A, N.: Vysokomol. Soed. A, **10**, 422 (1968)
[9] Morgan, P. D., Scott, H.: J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2029 (1972)
[10] Jewell, R. A.: J. Macromol. Sci., A, **3**, 1147 (1969)

M. M. Koton; Institut für Hochmolekulare Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Leningrad.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 239—251 (1974)

PHENYLSUBSTITUIERTE POLY-*p*-XYLYLIDENE, SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN*

UNTERZEICHUNGEN ÜBER POLYARYLENVINYLENE, VII

H.-H. HÖRHOLD, R. BERGMANN, J. GOTTSCHALDT und G. DREFAHL
(Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Durch PO-aktivierte Olefinierung von Phenyl-ketonen, Dehydrohalogenierung von phenylsubstituierten 1,4-Bis(chlormethyl)benzol-Derivaten und durch Dehalogenierung von 1,4-Bis(phenyldichlormethyl)-benzol konnten 4 verschiedene phenylsubstituierte Poly-*p*-xylylidene mit definierter Stellung der Phenylgruppen in α- und αα′- oder 2,5-Stellung synthetisiert werden. Phenylsubstitutionen in α- und αα′-Stellung führen zur Löslichkeit in Benzol und Halogenkohlenwasserstoffen. Phenylsubstitution in 2,5-Stellung bewirkt dagegen keine Verbesserung der Löslichkeit. Es ist gelungen, substituierte Poly-*p*-xylylidene mit kontrolliertem Molekulargewicht im Bereich von 6000 — 35 000 g/Mol zu synthetisieren.

Für Poly-*p*-αα′-diphenyl-xylyliden wird die mit Überschreiten von $n = 4$ vor hergesagte Unabhängigkeit des langwelligen π-π^*-Überganges vom Molekulargewich experimentell bestätigt.

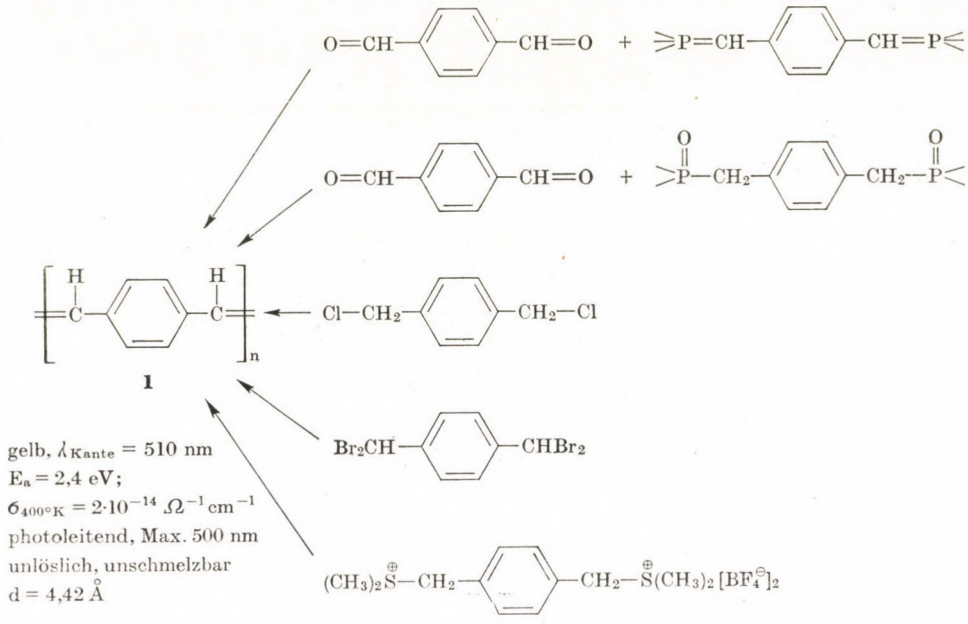
Einleitung

Zum II. Internationalen Symposium über Polykondensationsprozesse 1970 in Dresden haben wir über Synthesemethoden des Polyxylylidens und über die Beziehungen seiner spektralen und elektrischen Eigenschaften zur chemischen Struktur zusammenfassend berichtet [1].

Unsubstituiertes Poly-*p*-xylyliden **1** ist eine gelbe unlösliche und unschmelzbare Substanz mit hohem elektrischen Dunkelwiderstand und guter Photoleitfähigkeit im Bereich der Absorptionsbande [2]. Carbonylolefinierung von Terephthaldialdehyd mit Xylylen-bis(phosphoran) oder Xylylen-bis(phosphinoxid), aber auch Dehydrohalogenierung und Dehalogenierung von Halogenxylolen sowie basische Kondensation von Xylylen-bis(dimethylsulfoniumtetrafluoborat) sind zur Synthese herangezogen worden (Formelschema). Aber unabhängig von der Synthesemethode bildeten sich stets unlösliche Kondensationsprodukte, deren Molekulargewichte nicht ermittelt werden konnten. Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen ergibt sich ein lateraler Kettenabstand von 4,42 Å, d.h., daß eine recht starke Wechselwirkung zwischen den

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

konjugierten Ketten vorliegt, die auch als Ursache für die Unlöslichkeit anzusehen ist.

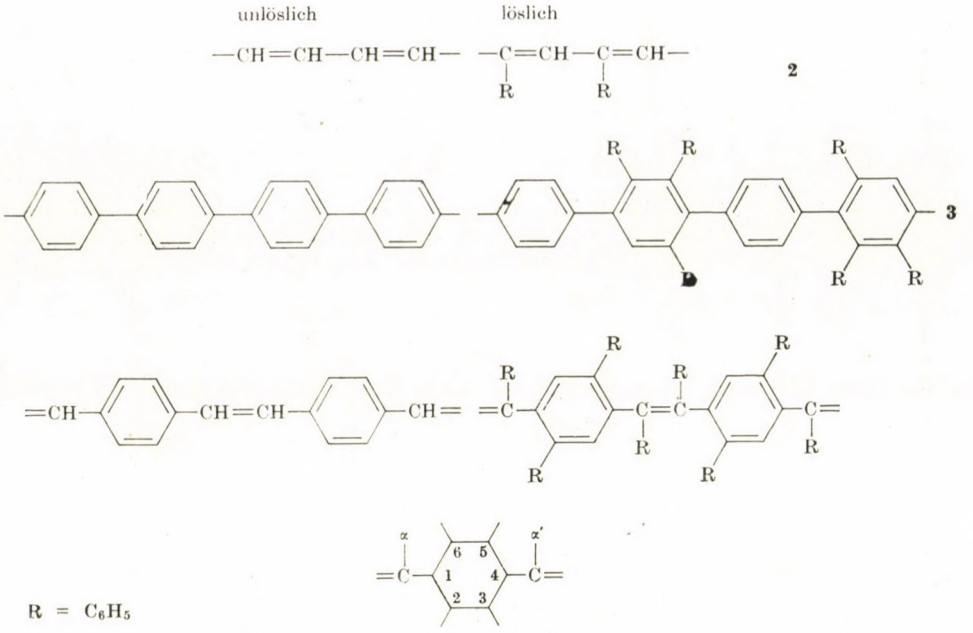


Formel 1

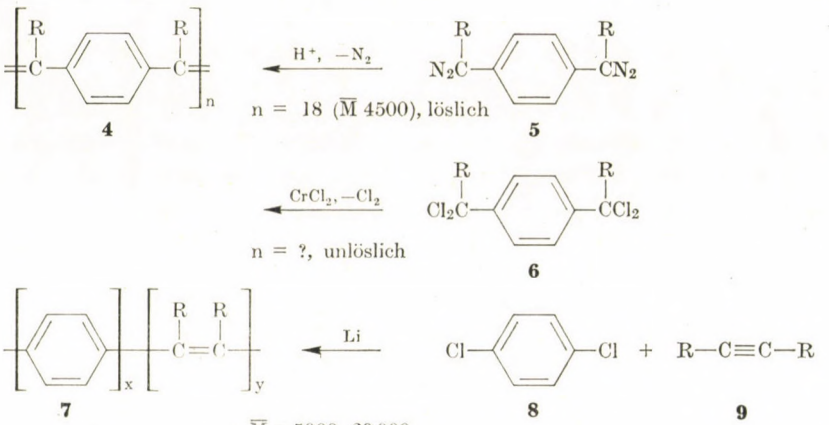
An einer Reihe von Oligoxylylidenen konnte gezeigt werden, daß die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge stark abnimmt und daß andererseits in Lösung, also beim isolierten Molekül, schnelle Konvergenz der langwelligen Verschiebung der Absorptionsbande mit steigender Kettenlänge eintritt [3].

Durch Phenylsubstitution konnte bekanntlich bei einigen gleichfalls unlöslichen konjugierten Polymeren wie z. B. bei Polyacetylen **2** [4] und Polyphenylen **3** [5] Löslichkeit erreicht werden. Wir haben uns nun die Frage gestellt, wie sich die Phenylsubstitution in verschiedenen Stellungen der Struktureinheit des Poly-*p*-xylylidens auf die Eigenschaften auswirken wird und welche Methoden zur Synthese phenylsubstituierter Poly-*p*-xylylidene anwendbar sind.

Über phenylsubstituierte Poly-*p*-xylylidene ist bisher nur wenig bekannt. Aus der Literatur war Widersprüchliches über die Eigenschaften des Poly-*p*-$\alpha\alpha'$-diphenyl-xylylidens **4** zu entnehmen. SMETS und Mitarb. [6] haben aus 1,4-Bis(diazobenzyl)benzol **5** ein Polykondensat mit 18 Xylyliden-Bausteinen in der Kette erhalten, das in verschiedenen Lösungsmitteln löslich ist. Dagegen entstand bei der Dehalogenierung [7] von 1,4-Bis(dichlorbenzyl)benzol **6** mit Chrom-II-chlorid ein unlösliches Produkt, für das die gleiche Struktur angenommen wurde. Elektrische Eigenschaften waren nicht untersucht worden.



Formel 2

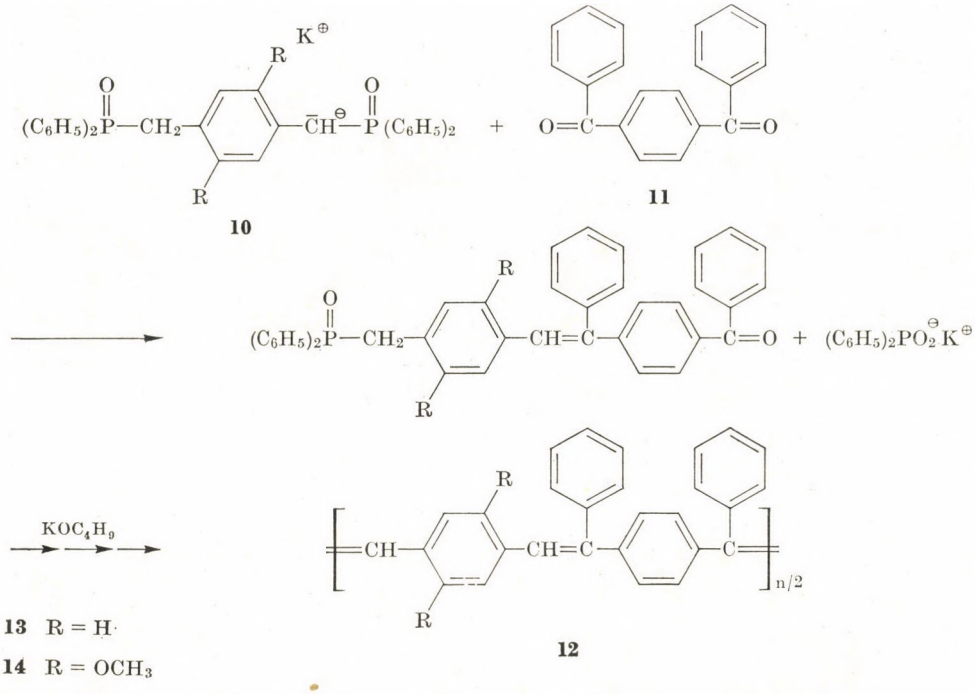


Formel 3

Unregelmäßige Copolymere 7 (M 5 000—20 000) mit *p*-Phenylen- und Diphenylvinylen-Bausteinen wurden kürzlich durch Kondensation von *p*-Dichlorbenzol 8 mit Lithium in Gegenwart von Tolan 9 synthetisiert [8]. Diese Cokondensate sind löslich und bilden photoleitende Filme [9].

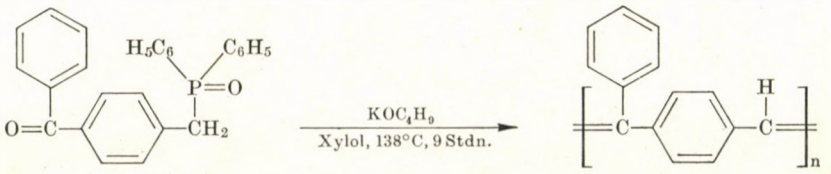
(1) PO-aktivierte Olefinierung von Ketonen

Unsere Versuche zur Synthese von phenylsubstituierten Poly-*p*-xylylidenen gingen von der PO-aktivierten Olefinierung aus. Da Xylylen-bis-(diphenylphosphinoxide) mit Basen stark nucleophile Carbanionen **10** bilden, ist nicht nur die Olefinierung von Dialdehyden, sondern auch die von aromatischen Diketonen **11** möglich [10]. Bei der Kondensation äquivalenter Mengen von *p*-Xylylen-bis(diphenylphosphinoxid) mit Terephthalophenon unter dem Einfluß von Kalium-tert.-butylat in siedendem Toluol entsteht in 80—90%-iger Ausbeute α-phenylsubstituiertes Polyxylyliden **12**. Mit R=H bildet sich ein gelbes, mit grüngelber Fluoreszenz in Benzol lösliches Polykondensationsprodukt **13**, das aus alternierenden Xylyliden- und αα′-Diphenylxylyliden-Bausteinen besteht. Nachdem niedermolekulare Anteile durch Extraktion mit Eisessig und Alkohol entfernt wurden, erhielten wir gute Analysen und ein Molekulargewicht von 3100 g/Mol ($\bar{n} = 18$). Vgl. Tabelle 1. Mit methoxysubstituiertem Phosphinoxid entsteht das methoxysubstituierte Produkt **14** mit einem Molekulargewicht von 5000 g/Mol ($\bar{n} = 24$). Die Polykondensate **12** bilden auf Unterlagen dünne Filme und sind photoleitend [11].



Formel 4.

Ber.:	C 94,38	H 5,62	P —
Gef.:	C 93,66	H 5,96	P 0,30
Ber.:	C 86,54	H 5,77	P —
Gef.:	C 86,32	H 6,11	P 0,45



15 **16**

Formel 5. $[C_{14}H_{10}]_n$ Ber.: C 94,34 H 5,66
Gef.: C 94,40 H 5,82 P 0,0
$C_6H_5CO[C_{14}H_{10}]_{12}CH_2PO(C_6H_5)_2$ Ber.: C 91,82 H 5,62 P 1,26

Auch wenn die beiden funktionellen Gruppen im gleichen Molekül verankert sind, tritt mit Kalium-tert.-butylat in Toluol Polykondensation ein [12]. Aus *p*-Benzoyl-benzyl-diphenylphosphinoxid **15** entstehen gelbe stark fluoreszierende Kondensationsprodukte **16** mit einer regelmäßigen Folge von α-Phenylxylyliden-Bausteinen. Sie sind polymerisomer mit den Polykondensaten aus dem Diketon und lösen sich gleichfalls in Benzol und Chloroform. Bei einem mittleren Molekulargewicht von 2400 g/Mol weisen die Produkte keinen Phosphorgehalt auf und zeigen auch im IR-Spektrum keine Carbonylendgruppen. Dabei liefern sie eine CH-Analyse, die in guter Übereinstimmung ist mit Vergleichswerten, die für Kondensate ohne Endgruppen berechnet wurden.

Linearpolymere mit Endgruppen verlangen bei dem gemessenen Molgewicht eine deutlich abweichende Elementarzusammensetzung, die weit außerhalb der Analysenfehler liegt. Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß, daß bei dieser Polykondensationsvariante cyclische Oligomere und cyclische

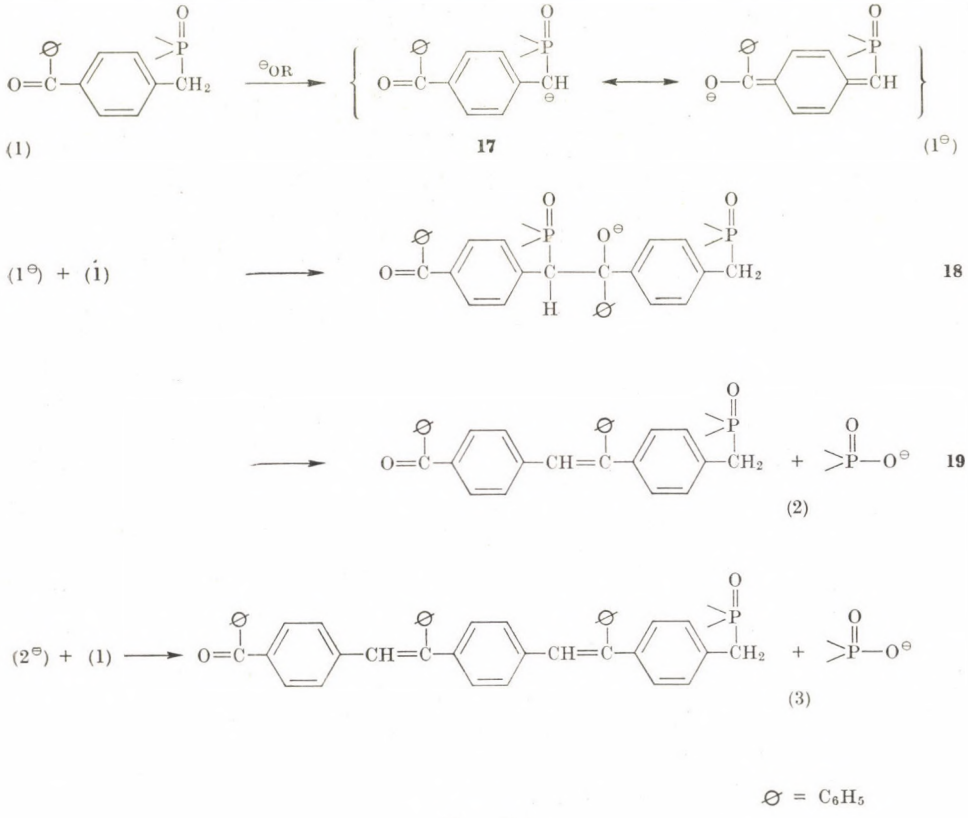
Tabelle I

Elementaranalysen und Molekulargewichte (Zahlenmittel) der phenylsubstituierten Poly-p-xylylidene

Struktur Synthesemethode	$\bar{M}$ g/Mol	$\bar{n}$	% C	% H	% Heteroelemente
13 PO-aktiv. Olefin. $(C_{28}H_{20})_n/_2$	3 100	18	Ber.: 94,34 Gef.: 93,66	5,66 5,96	0,00 P 0,30 P
14 PO-aktiv. Olefin. $(C_{30}H_{24}O_2)_n/_2$	5 000	24	Ber.: 86,54 Gef.: 86,32	5,77 6,11	0,00 P 0,45 P
16 PO-aktiv. Olefin. $(C_{14}H_{10})_n$	2 400	12	Ber.: 94,34 Gef.: 94,40	5,66 5,82	0,00 P 0,00 P
$C_6H_5CO[C_{14}H_{10}]_{12}CH_2PO(C_6H_5)_2$			Ber.: 91,82	5,62	1,26 P
4 Dehydrohalogen. $(C_{20}H_{14})_n$	6 000	23	Ber.: 94,44 Gef.: 93,25	5,56 5,85	0,00 Cl 0,13 Cl
4 Dehalogen.	35 000	138	Gef.: 93,91	5,94	0,00 Cl

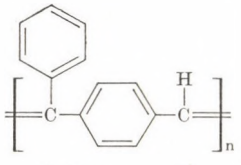
Polymere gebildet werden ($\bar{n} = 12$). Durch Massenspektrometrie sowohl positiver als auch negativer Ionen ließen sich in den Ansätzen auch cyclische Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere und Heptamere identifizieren [12].

Bei dieser Polykondensation wird als erster Schritt durch die Base ein mesomeriestabilisiertes Anion **17** erzeugt, das dann durch den nucleophilen



Formel 6

Tabelle II



		Massenspektren	
		M^+ (m/e)	M^- (m/e)
$(C_{14}H_{10})_3$	534	534	534
$(C_{14}H_{10})_4$	712	712	712
$(C_{14}H_{10})_5$	890	890	890
$(C_{14}H_{10})_6$	1068	1068	1068
$(C_{14}H_{10})_7$	1246	1246	1246 w.

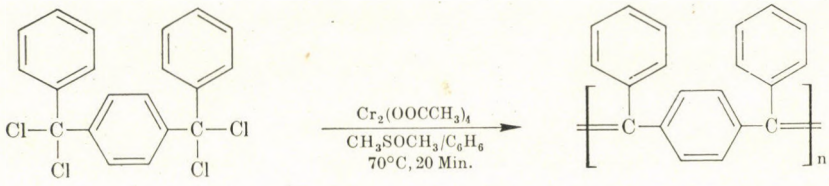
Angriff auf ein neutrales Molekül das Anion **18** des β-Hydroxyphosphinoxids des α,β,β-Triphenyläthans als Zwischenstufe liefert. Bei der Abspaltung der Diphenylphosphinsäure **19** werden mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit *cis-* und *trans-* Stilbeneinheiten gebildet, weil in der Zwischenstufe threo- und erythro-Einheiten ähnliche sterische Effekte aufweisen. Das ist eine andere sterische Situation als im α,β-Diphenyläthan-System, wo die *trans*-Stilbenbildung wegen der sterischen Bevorzugung der threo-Zwischenstufe stark überwiegt. Dieses Spiel um die Bildung von *cis-* und *trans*-Doppelbindungen wiederholt sich auf jeder Kondensationsstufe, so daß auf der zweiten Stufe neben *trans-cis*, auch mit *trans-trans* und *cis-cis* zu rechnen ist. Vom *cis-cis*-Isomeren aus besteht die erste Möglichkeit zur Ringbildung. Höhere Oligomere mit mehreren *cis*-Strukturen können schließlich zu höheren Cyclooligomeren cyclisieren.

Ähnliche Effekte sollten auch bei der Polykondensation der Diketone auftreten. Die Ergebnisse zeigen aber, daß sie bei dieser Kondensationsvariante nicht so stark in Erscheinung treten, weil nicht auf jeder Kondensationsstufe die richtigen Endgruppen zur Cyclisierung vorhanden sind.

(2) Dehydrohalogenierung von 1,4-Bis(phenylchlormethyl)benzol

Benzhydrylchlorid läßt sich durch starke Basen zu Tetraphenyläthylen dehydrochlorieren [13]. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die direkte Dehydrochlorierung von 1,4-Bis(phenylchlormethyl)benzol **20** zur Synthese von Poly-*p*-$\alpha\alpha'$-diphenyl-xylyliden **4** eingesetzt werden kann [14].

Gibt man zu einer Lösung von Kalium-tert.-butylat in einer Mischung von tert.-Butanol und Dimethylsulfoxid eine Lösung von 1,4-Bis(phenylchlormethyl)benzol **20** und erhitzt ca. 30 Stunden bei 50—60 °C, so erhält man ein leuchtend gelbes Kondensationsprodukt. Es wird durch Heißextraktion mit Äthanol und Eisessig von niedermolekularen Anteilen getrennt. Die Ausbeute beträgt dann 80%. Durch Dampfdruckosmometrie wurde ein Molekulargewicht von 6000 g/Mol bestimmt, das entspricht einem Mittelwert von 23 $\alpha\alpha'$-Diphenyl-xylylidengliedern. Poly-*p*-$\alpha\alpha'$-diphenyl-xylyliden **4** ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und ähnlichen Lösungsmitteln gut löslich. In festem Zustand und in Benzollösung fluoresziert es bei UV-Bestrahlung kräftig grüngelb, und aus Lösungen aufgetragen bildet es auf Glas und Metall klar durchsichtige Filme, die im Bereich der Absorption photoleitend sind. Der Strukturbeweis ergibt sich aus der Synthese, der Elementaranalyse und dem IR- und UV-Spektrum. Die Elementaranalyse (vgl. Tabelle I) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Der Chlorrestgehalt (0,13% Cl) ist sehr gering. Die thermogravimetrische Analyse, die mit einem Temperaturanstieg von 6°C/Min. in Argonatmosphäre ausgeführt wurde,



6 **4**

$\overline{M}n = 14000-35000$ $\bar{n} = 55-138$ (Benzol)

Formel 7. $[C_{20}H_{14}]_n$ Ber.: C 94,44 H 5,56
Gef.: C 93,25 H 5,85 Cl 0,13

zeigt bis 520°C nur einen Gewichtsverlust von 8%. Ab 520°C erfolgt dann ein schneller Abbau bis zu 54% Restgewicht. Das Polymere erweicht aber zuvor bei 240°C und schmilzt ohne Zersetzung. Die Reaktion wird durch Nebenreaktionen der Endgruppen abgebrochen. Unter den niedermolekularen Oligomeren wurden Kondensate mit Benzoyl-($-CO-C_6H_5$), Benzyl-($-CH_2-C_6H_5$) und Hydroxybenzyl-($-CHOH-C_6H_5$) Endgruppen nachgewiesen, die auf verschiedene Abbruchmechanismen hinweisen.

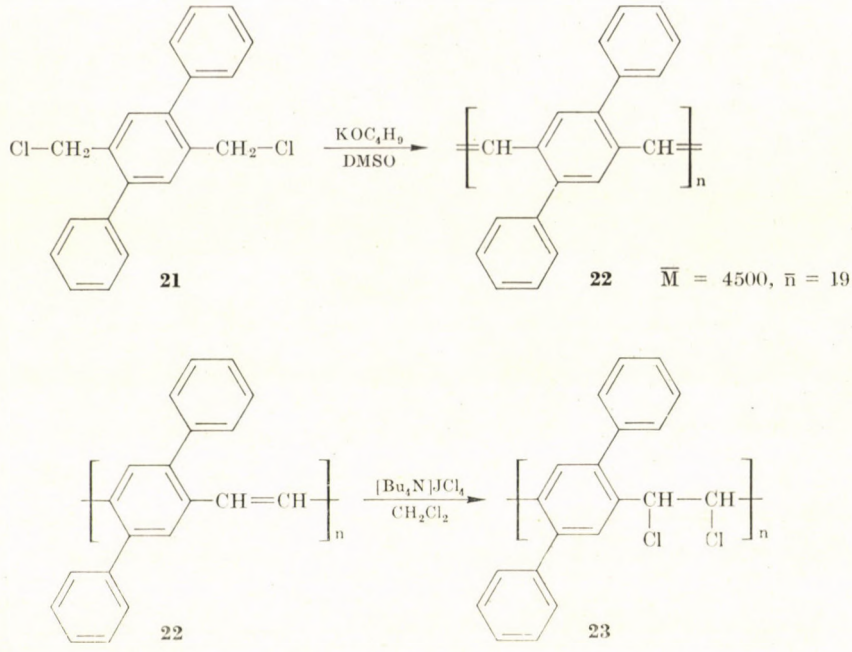
(3) Dehydrohalogenierung von 2′,5′-Bis(chlormethyl)terphenyl 21

Durch das oben verwendete Basensystem aus Kalium-tert.-butylat, tert.-Butanol und Dimethylsulfoxid wird **21** zu Poly-*p*-2,5-diphenyl-xylyliden **22** dehydrochloriert [15].

Das Polykondensationsprodukt fällt als unlöslicher Niederschlag aus der Reaktionsmischung aus und ist in allen üblichen Lösungsmitteln, einschließlich Dimethylacetamid, Methylnaphthalin, Benzylbenzoat, Chlorbenzol usw. unlöslich. Die gebildeten Vinylengruppen ($-HC=CH-$) weisen nach der IR-Absorption bei 965 cm^{-1} trans-Struktur auf.

Das Molekulargewicht von **22** ließ sich indirekt ermitteln. Durch Halogenaddition an die Doppelbindung mit Hilfe von Tetrabutylammoniumtetrachlorjodid in siedendem Methylenchlorid wird das konjugierte Bindungssystem aufgehoben und ein in Methylenchlorid lösliches Chlorierungsprodukt **23** erhalten. In Benzol ergab **23** durch Dampfdruckosmometrie ein Molekulargewicht von 5350 g/Mol. Unter Berücksichtigung des Chlorgehaltes errechnet sich hieraus ein Molekulargewicht von 4500 für das Polykondensat **22** entsprechend 19 2,5-Diphenyl-xylylidengliedern.

Die Unlöslichkeit des Poly-*p*-2,5-diphenyl-xylylidens **22** kann demnach nicht durch Vernetzung bedingt sein. Phenylgruppen in 2,5-Stellung der Xylyliden-Struktureinheit bewirken also keine Löslichkeitsverbesserung. Auch im



Formel 8

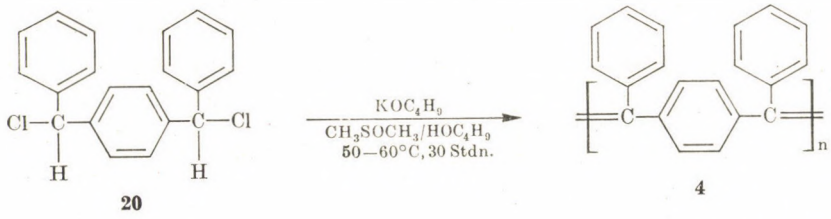
Absorptionsspektrum tritt die Phenylsubstitution praktisch nicht in Erscheinung. Das Elektronenspektrum von **22** gleicht weitgehend dem des unsubstituierten Poly-*p*-xylylidens **1**.

(4) Dehalogenierung von 1,4-Bis(phenyldichlormethyl)benzol 6

Tetraphenyläthylen ist aus Diphenyldichlormethan mit Kupferpulver in 70%iger Ausbeute darstellbar [16]. Wenn dieser Syntheseweg zur Polyreaktion entwickelt werden soll, muß eine praktisch quantitative Ausbeute und die Unterbindung aller Nebenreaktionen erreicht werden. HOYT und Mitarb. [7] hatten mit $CrCl_2$ in Dimethylacetamid zwar eine vollständige Dehalogenierung von 1,4-Bis(phenyldichlormethyl)benzol **6** erreicht, aber ein vollkommen unlösliches Produkt erhalten, das wahrscheinlich vernetzt ist, denn, wie Untersuchungen über die Dehydrohalogenierung gezeigt haben, ist zu erwarten, daß auch hochmolekulares Poly-*p*-$\alpha\alpha'$-diphenyl-xylyliden in Benzol gut löslich ist.

Wir setzten deshalb die Suche nach einem geeigneten Reduktionssystem fort und fanden, daß wasserfreies Chrom-II-acetat in einer Mischung aus einem aprotischen polaren Lösungsmittel (DMSO, DMF) und Benzol ein

geeignetes Dehalogenierungsmittel ist [17]. Bei 50—70°C erfolgt die Dehalogenierung in wenigen Minuten quantitativ in exothermer Reaktion. Das gebildete Polykondensat bleibt dabei gelöst und kann nach Ausziehen der Chromsalze mit Wasser aus der Benzollösung mit Methanol gefällt werden. Nach Extraktion mit Aceton resultiert ein gelbes Produkt, das sich in Benzol vollständig löst und je nach Reaktionsvariante Molekulargewichte von 10 000



20 **4**

$\overline{M}n = 6000$ $\bar{n} \approx 23$ (Benzol)

Formel 9. $[C_{20}H_{14}]_n$ Ber.: C 94,44 H 5,56
Gef.: C 93,91 H 5,94 Cl 0,0

bis 35 000 g/Mol (unfraktioniert) aufweist. Das entspricht etwa 140 $\alpha\alpha'$-Diphenylxylylidengliedern. Das Polymere bildet aus Benzollösung gelbe klar durchsichtige Filme.

Die Elementaranalyse (vgl. Tabelle I) stimmt gut mit den berechneten Werten überein. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des Dehydrohalogenierungsproduktes nach (2) ergibt eine vollständige Übereinstimmung. Auch die UV-Spektren von Dehalogenierungsprodukt und Dehydrohalogenierungsprodukt sind identisch.

Zum Mechanismus dieser Reaktion werden noch Untersuchungen durchgeführt. Vorläufige Beobachtungen weisen darauf hin, daß es sich um einen Polyrekombinationsprozess von reduktiv gebildeten Phenylchlorbenzyl-Radikalen [C_6H_5—$\dot{C}$(Cl)—] handelt, dem sich eine zweite Dehalogenierung von vicinalen Dihalogenäthanstrukturgliedern anschließt. Bezüglich des Kettenbildungsprozesses liegt ein Vergleich mit der von KORŠAK [18] gefundenen oxidativen Polyrekombination nahe.

UV-vis-Spektren von phenylsubstituierten Poly-*p*-xylylidenen

UV-Absorptionsspektren wurden einmal in Dioxanlösung, zum anderen über Reflexionsmessung der Festkörper in Mischung mit einem MgO-Weißstandard aufgenommen (Abb. 1). Es zeigt sich bei allen Poly-*p*-xylylidenen eine breite unaufgelöste Absorptionsbande. Gegenüber unsubstituiertem Poly-*p*-

xylyliden verursacht die Einführung von Phenylsubstituenten in die Vinylengruppe eine von Poly-*p*-α-phenyl-xylyliden (**13** und **16**) zu Poly-*p*-αα'-diphenyl-xylyliden 4 zunehmende hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionskante. Dieser Effekt dürfte durch eine zunehmende sterische Hinderung der Planarität des Konjugationssystems bedingt sein.

Die Spektren der Festkörper unterscheiden sich nur wenig von den Spektren der Lösungen (Abb. 2). Das bedeutet, daß die Absorption von den einzelnen Molekülen verursacht wird und daß bei den α-phenyl-substituierten Poly-*p*-xylylidenen der Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungen unbedeutend ist.

Am Beispiel von Poly-*p*-αα'-diphenyl-xylyliden 4 sind die UV-Spektren von Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichts im Bereich von 2000—35 000 g/Mol verglichen worden. Die Lösungsspektren aller Fraktionen sind im Bereich der Meßfehler identisch. Aus der Tabelle III ist die Lage der langwelligen Absorptionskante von Dioxanlösung und Festkörper (Reflexion) zu entnehmen. Bei den Lösungen streuen die Werte im Bereich der Meß-

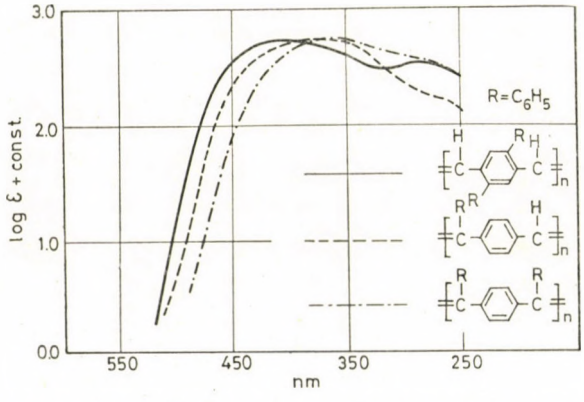


Abb. 1. Festkörperspektren (Reflexion) von phenylsubstituierten Poly-*p*-xylylidenen

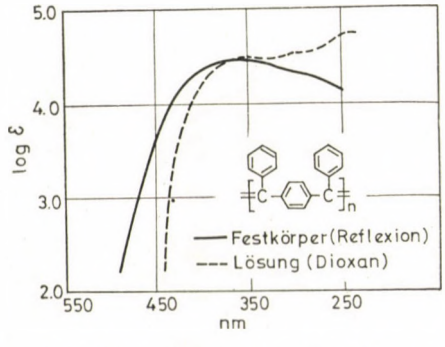


Abb. 2. UV-Spektren von Poly-*p*-αα'-diphenyl-xylyliden

Tabelle III

Beziehungen zwischen Molmasse und UV-Spektrum bei Poly-p-αα'diphenyl-xylyliden **4**

Synthesemethode	$\overline{M}$ (g/Mol)	$\bar{n}$	λ_{Kante} (nm) Dioxanlösung	λ_{Kante} (nm) Reflexions-spektrum
Dehydrohalogenierung	2 220	9	430	441
Dehydrohalogenierung	3 040	12	425	441
Dehydrohalogenierung	3 930	15	432	443
Dehydrohalogenierung	5 000	20	432	445
Dehydrohalogenierung	5 800	23	432	448
Dehalogenierung	13 900	55	427	455
Dehalogenierung	35 000	138	430	455

λ_{Kante} = Wellenlänge bei 10% des Maximalwertes der Extinktion

fehler (± 5 nm). Bei den Festkörpern ist nur eine ganz schwache Verbreiterung bei höheren Molekulargewichten festzustellen.

Die aus Modellanalysen und MO-Berechnungen [3] für isolierte Makromoleküle vorhergesagte Unabhängigkeit des langwelligen π-π^*-Übergangs vom Molekulargewicht nach Überschreiten von n=4 kann also durch die Meßreihe experimentell bestätigt werden.

LITERATUR

[1] Hörhold, H.-H.: Vortag zum 2. Internationalen Symposium Polykondensationsprozesse, Dresden, 29.9. — 1. 10. 1970 Kurzreferate S. 25
Hörhold, H.-H.: Z. Chem. **12,** 41 (1972)
[2] Hörhold, H.-H., Opfermann, J.: Makromol. Chem. **131,** 105 (1970)
[3] Drefahl, G., Kühmstedt, R., Oswald, H., Hörhold, H.-H.: Makromol. Chem. **131,** 89 (1970)
[4] Berlin, A. A., Čerkašin, M. J., Aseev, Ju. G., Ščerbakova, J. M.: Vysokomolekuljarnye Soedinenija **6,** 1773 (1964)
Simionescu, C., Dumitrescu, S.: Makromol. Chem. **136,** 47 (1970)
[5] Noren, G. K., Stille, J. K.: J. Polymer Sci., Part D, **5,** 385 (1971)
[6] Smets, G., De Koninck, L.: IUPAC-Symposium, Kinetics and Mechanism of Polyreactions Vol. **1,** 203, Budapest 1969
De Koninck, L., Smets, G.: J. Polymer Sci., Part A—1, **7,** 3313 (1969)
[7] Hoyt, J. M., Koch, K., Sprang, C. A., Strepegevsky, S., Frank, C. E.: Amer. chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints **5,** 680 (1964) CA **64,** 12 805h (1966)
[8] Krjazev, Ju. G., Ermakova, T. G., Šibanova, E. F.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. **1971,** 2343
[9] Sinickij, V. V., Mjačina, G. F., Krjazev, Ju. G., Roženstein, L. D.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. **1972,** 969
[10] Dtsch. Wirtsch. Pat. (DDR) 84 272, (5. 9. 1971)
Erf. Hörhold, H.-H. und Schön, R.
[11] Hörhold, H.-H., Opfermann, J.: J. prakt. Chem., im Druck
[12] Hörhold, H.-H., Ozegowski, J.-H., Menzenbach, B.: unveröffentlicht
[13] Ledwith, A., Shih-Lin, Yang.: Chem. and Ind. **1964,** 1867
[14] Dtsch. Wirtsch. Pat. (DDR) 91 567 (20. 7. 1972), Erf. Hörhold, H.-H. und Bergmann, R.

[15] HÖRHOLD, H.-H., HENNE, N.: unveröffentlicht
[16] BUCKLES, R. E., MATLACK, G. M.: Organic Syntheses, Vol. **31,** 104 John Wiley Sons, Inc., New York, 1951
[17] Dtsch. Wirtsch. Pat. (DDR), 104092 (20. 2. 1974)
Erf. HÖRHOLD, H.-H. und GOTTSCHALDT, J.
[18] KORŠAK, V. V., SOSIN, S. L., ČISTIJAKOVA, M. V.: Doklady Akad. Nauk SSSR **121,** 229 (1958)
Vgl.: Kunststoffe **49,** 23 (1959)

H.-H. HÖRHOLD
R. BERGMANN
J. GOTTSCHALDT
G. DREFAHL
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 253—267 (1974)

KINETIK, STOFFTRANSPORT UND ÜBERLEGUNGEN ZUM MECHANISMUS DER METALLIONENKATALYSIERTEN POLYÄTHYLENTEREPHTHALAT-BILDUNG*

G. RAFLER, G. REINISCH und E. BONATZ

(Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie Teltow-Seehof bei Berlin, Deutsche Demokratische Republik)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Die Kinetik der Polyäthylenterephthalatbildung wurde in einem zwangsdurchmischten Polykondensationssystem bei konstant gehaltenem Einfluß des Stofftransports sowie in statischer dünner Schicht bei Variation der Schichtdicke untersucht.

Die bei strenger Gültigkeit des Zeitgesetzes II. Ordnung für Metallionen unterschiedlicher Wertigkeit ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß sowohl Komplexbildungstendenz als auch Ladung des Metallions seine katalytische Wirksamkeit bestimmen. Der Ionenradius, der neben der Metallionenladung das Ausmaß der Estercarbonylpolarisierung mitbestimmen sollte, besitzt infolge der intermediären Chelatbildung keinen entscheidenden Einfluß.

Die Zunahme der Katalysatoreffektivität mit wachsender Kationenladung bestätigt damit auch für die metallionenkatalysierte Polyäthylenterephthalatbildung den »Säureanalog-Mechanismus«.

Aus den Ergebnissen zur Schichtdickenabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit konnte abgeleitet werden, daß die makroskopisch gemessene Polykondensationsgeschwindigkeit das Ergebnis des gemeinsamen Wirkens von Aufbaureaktion, Glykoltransport und Rückreaktion ist.

1. Einleitung

Die Bildung von Polyäthylenterephthalat aus Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat bzw. oligomeren Bis-glykolterephthalaten erfolgt durch Polyumesterung unter Abspaltung von Glykol. Zum Erreichen hoher Molmassen wird die Reaktion katalytisch beschleunigt, und es ist für eine schnelle und möglichts weitgehende Entfernung des Reaktionsglykols zu sorgen. Die Schmelzepolykondensation wird daher im Vakuum durchgeführt und die Polymerschmelze dabei intensiv durchmischt oder zu dünnen Schichten ausgebreitet. Bei unseren kinetischen Untersuchungen wendeten wir beide der genannten Versuchstechniken an. Die Polyäthylenterephthalatbildung wurde in einem zwangsdurchmischten Polykondensationssystem bei konstant gehaltenem Einfluß des Stofftransports sowie in statischer dünner Schicht bei Variation der Schichtdicke untersucht.

* Vortrag, gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

2. Experimentelle Methodik und Auswerteverfahren

Die Kinetik der Polyäthylenterephthalatbildung bei $\bar{P}_n > 20$ kann am besten und sichersten mittels viskosimetrischer Polymerisationsgradbestimmung erfaßt werden.

Die Polykondensationen im gerührten Polykondensationssystem wurden in der bekannten Glasapparatur mit Schneckenrührer durchgeführt (Abb. 1) [1]. Die Identitätsperiode des Rührers betrug 35 mm, die Rührergeschwindigkeit 100 $\pm$ 2 U/min. Die gewählte Einwaage von 1/6 Mol Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat, kombiniert mit den angeführten Durchmischungsverhältnissen, entspricht einer effektiven Schichtdicke von ca. 0,6 mm im statischen Reaktionssystem, wie sich aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ergab.

Die Polykondensationsversuche in statischer Schicht wurden in Glasgefäßen mit angeschmolzener planparalleler Platte ausgeführt, die mittels eines Aluminiumblockes thermostatiert wurden (Abb. 2).

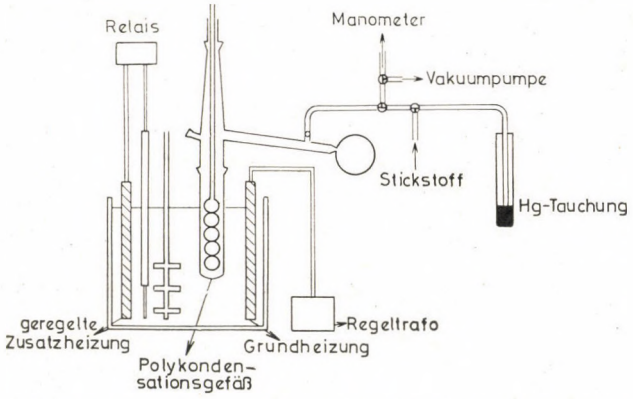


Abb. 1. Schematische Darstellung der Polykondensationsapparatur (zwangsdurchmischtes Reaktionssystem)

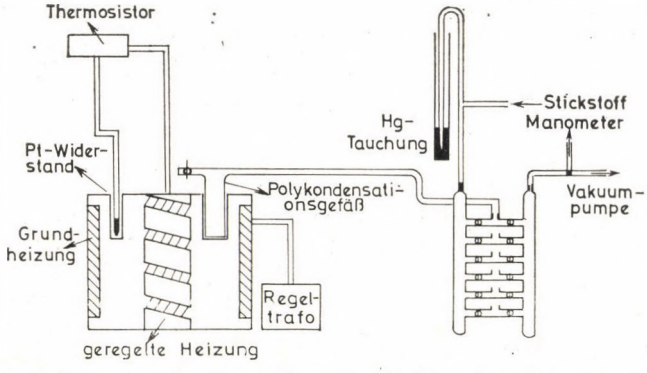


Abb. 2. Schematische Darstellung der Polykondensationsapparatur (statisches Reaktionssystem)

Die Schichtdicke wurde aus Einwaage, Gefäßgeometrie und Schmelzedichte ermittelt, wobei für die Schmelzedichte literaturkundige Werte [2, 3] eingesetzt wurden.

Der Polymerisationsgrad der Polyäthylenterephthalatproben wurde viskosimetrisch in Phenol (1)/Tetrachloräthan (1) bei 20°C ± 0,02 grd. ermittelt, wobei $[\eta]$ nach FRIND [4] und $\bar{P}_n$ nach KOEPP und WERNER [5] berechnet wurden. In beiden Reaktionssystemen ermittelten wir aus 10 Parallelversuchen für die Geschwindigkeitskonstante einen Variationskoeffizienten $V < 6\%$.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. *Reaktionsordnung*

Aufgrund neuerer Literaturangaben [6], eigener früherer [7] sowie der hier vorgelegten Ergebnisse dürfte es als gesichert gelten, daß die metallionenkatalysierte Polyäthylenterephthalatbildung nach einem Zeitgesetz II. Ordnung verläuft.

Die Konstanz der $k_{II}(\tau)$-Werte in Tabelle I, die Linearität von $\bar{P}_n = f(\tau)$ für Mangan-II-acetat bei 260°C und 280°C (Abb. 3) sowie für Antimon-III-acetat bei 260°C, 280°C und 290°C (Abb. 4) zeigen eindeutig, daß auch für diese Reaktionssysteme das Zeitgesetz II. Ordnung unabhängig vom eingesetzten Katalysator gilt.

Tabelle I

$k_{II}(\tau)$-Werte der Polykondensation von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat

Katalysator: $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Mn(ac)_2$
$3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Sb(ac)_3$
$6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Triphenylphosphat
$t = 270°C$

τ [min]	$k_{eff}\ 10^{-3}$ [g/m Mol sec]
30	2,61
60	2,77
90	2,47
120	2,39
150	2,40
180	2,50
210	2,60
240	2,71
270	2,60
300	2,45

Die in den Abbildungen 3 und 4 bei höheren Reaktionstemperaturen zu beobachtenden Abweichungen vom Zeitgesetz sind auf thermisch aktivierte Nebenreaktionen (vgl. [19]) zurückzuführen, die der eigentlichen Polymerbildungsreaktion überlagert sind.

Das Zeitgesetz II. Ordnung für die metallionenkatalysierte Polyäthylenterephthalatbildung gilt innerhalb des untersuchten Schichtdickenbereichs $0{,}09\ \text{mm} \leq \sigma \leq 9{,}12\ \text{mm}$ auch bei statischer Reaktionsführung (Abb. 5).

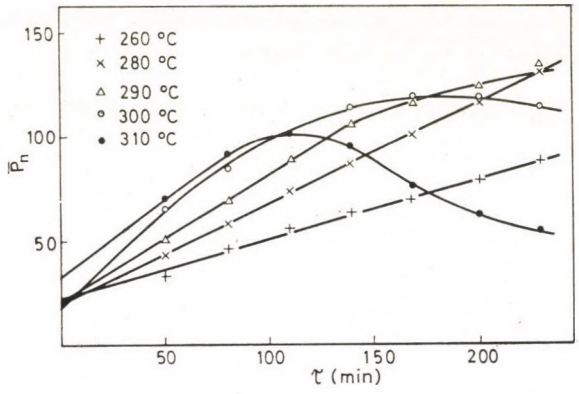


Abb. 3. Polykondensation von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat (gerührtes Reaktionssystem): $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Mn(ac)_2$

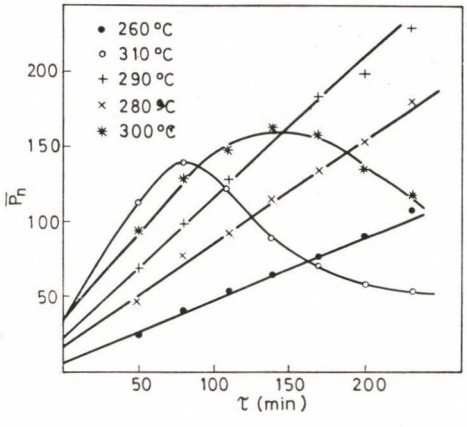


Abb. 4. Polykondensation von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat (gerührtes Reaktionssystem): $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Sb(ac)_3$

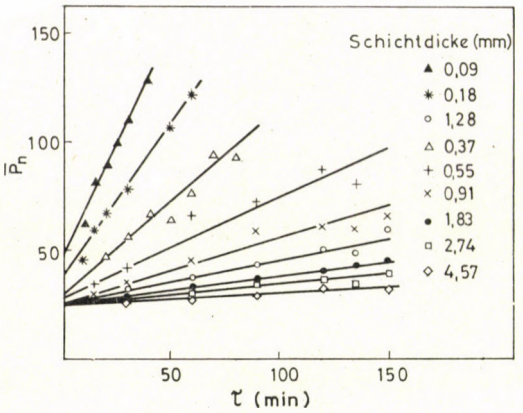


Abb. 5. $\bar{P}_n = f(\tau)$ für die Polykondensation von niedermolekularem Polyäthylenterephthalat in Abhängigkeit von der Schmelzeschichtdicke $t = 270°$ C, $p = 0{,}1$ Torr, $\bar{P}_n(\tau_0) = 21{,}7$ $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Mn(ac)_2$, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol $Sb(ac)_3$, $6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Triphenylphosphat

3.2. *Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von Katalysatortyp, Katalysatorkonzentration und Reaktionstemperatur im durchmischten Polykondensationssystem*

Die Carbonestergruppierung ist befähigt, eine koordinative Bindung zu einem zentralen Metallatom über die Carbonylgruppe auszubilden. Sie fungiert dabei als einzähliger Ligand. Diese Komplexe sind gegenüber Donatormolekülen substitutionsinstabil. Bei Einbeziehung von Estergruppierung und Metallion in ein Chelatsystem erhöht sich jedoch die Komplexstabilität beträchtlich [8].

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele metallionenkatalysierter Esterreaktionen beschrieben [9], die einen Spezialfall der sogenannten Superprotonenkatalyse darstellen [10]. Primärschritt bei dieser Katalyse ist die Koordination des Metallions an die Estercarbonylbindung, die die Polarität dieser Bindung erhöht und damit den Angriff eines nucleophilen Agens erleichtert. Die polarisierende Wirkung eines Metallions hängt sowohl von seiner Ladung als auch von seinem Ionenradius ab; die katalytische Aktivität sollte demnach ansteigen, wenn die Kationenladung zu- und der Radius abnimmt. Außer durch seinen Feldeffekt kann ein Metallion infolge seiner größeren Koordinationssphäre mehrere funktionelle Gruppen koordinativ binden und damit reaktionserleichternd wirken. So kann durch das Metallion auch das nucleophile Agens komplex gebunden und damit dessen Angriff auf den positivierten Carbonylkohlenstoff erleichtert werden.

Metallionenkatalysierte Umesterungen substituierter Alkylbenzoate und Dialkylterephthalate verlaufen nach ZIMMERMANN und SCHAAF [11] nach einem solchen »Säureanalog-Mechanismus«. Die gegenüber unsubstituierten

Estern erhöhte Reaktivität der β-Hydroxyalkylester erklären die Autoren mit der intermediären Bildung eines Metallchelates mit der Hydroxyl- und Carbonylgruppe.

Auch MÜNSTERMANN [12] sieht in der Chelatisierung die Ursache für die raschere Spaltung von hydroxysubstituierten Säureamiden gegenüber halogensubstituierten durch Metalle der 4. Nebengruppe. Ebenfalls durch Chelatbildung beträchtlich erhöht wird die Hydrolysegeschwindigkeit substituierter Äthylphosphate in Gegenwart von La-III-Ionen [13].

Im Gegensatz zu den recht detaillierten mechanistischen Vorstellungen über den Ablauf metallionenkatalysierter Esterreaktionen ist die Kenntnis quantitativer Relationen zwischen katalytischer Aktivität und charakteristischen Eigenschaften des Metallions noch sehr unzureichend. So gilt für die durch Ionen der 4. Nebengruppe katalysierte Hydrolyse von Phosphorsäureestern, daß die Katalysatoraktivität mit wachsendem elektropositiven Charakter des Metalls zunimmt [14]. YODA und Mitarbeiter [15] stellten die Geschwindigkeit der metallionenkatalysierten Umesterung von Dimethylterephthalat mit Äthylenglykol der Elektronegativität der eingesetzten zweiwertigen Metallionen gegenüber. Danach sind diejenigen Metallionen die aktivsten Katalysatoren, deren Elektronegativitäten bei 1,5 liegen. Gleiche Aktivitätsabstufungen wie bei der Umesterung wurden für die zweiwertigen Ionen auch für die Umbaureaktion des Polyäthylenterephthalats mit Polyäthylenisophthalat gefunden [16]. Wie die für Metallionen unterschiedlicher Wertigkeit ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle II zeigen, bestimmen sowohl Ladung als auch Komplexbildungstendenz des Metallions seine katalytische Wirksamkeit.

Der Ionenradius (Tabelle III), der neben der Ladung des Ions das Ausmaß der Estercarbonylpolarisierung mit bestimmen sollte, besitzt infolge der dis-

Tabelle II

Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Polykondensation von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat

Katalysatorkonzentration: $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol, t: 280°C

Katalysator	$k_{eff}\ 10^{-3}$ [g/m Mol sec]
Ag(ac)	1,12
$Ca(ac)_2$	0,85
$Mn(ac)_2$	1,56
$Co(ac)_2$	1,54
$Al(ac)_3$	1,90
$Sb(ac)_3$	2,32
GeO_2	2,38

Tabelle III

Ionenradien nach Ahrens [17]

Ion	r [Å]
Ag^{+}	1,26
Ca^{++}	0,99
Mn^{++}	0,80
Co^{++}	0,72
Sb^{+++}	0,76
Al^{+++}	0,51
Ge^{++++}	0,53

kutierten Chelatbildung des Metallions mit Carbonyl- und β-Hydroxygruppe keinen entscheidenden Einfluß (vgl. z. B. Mn^{++} und Co^{++} sowie Al^{+++} und Sb^{+++}).

Bei gleicher Kationenladung sind die Ionen die aktiveren Katalysatoren, deren Komplexbildungstendenz stärker ausgeprägt ist.

Die Zunahme der effektiven Polykondensationsgeschwindigkeit erfolgt linear mit der Katalysatorkonzentration, wobei mit zunehmender Kationenladung der Anstieg von $k_{eff} = f(c_{Kat})$ signifikant zunimmt und gleichwertige Ionen unabhängig vom Absolutwert annähernd gleichen Anstieg aufweisen (Tabelle IV).

Sowohl die Zunahme der Katalysatoreffektivität mit wachsender Kationenladung als auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration für Kationen unterschiedlicher Wertigkeit bestätigen auch für die metallionenkatalysierte Polyäthylenterephthalatbildung den »Säureanalog-Mechanismus«.

Tabelle IV

Geradengleichungen $k_{eff} = f(c_{Kat})$
$t = 280°C$; c_{Kat} in [Mol/Mol]; k in [g/mMol sec]

Katalysator	
$Mn(ac)_2$	$0{,}00147 + 0{,}32 \cdot c_{Kat}$
$Co(ac)_2$	$0{,}00137 + 0{,}61 \cdot c_{Kat}$
$Al(ac)_3$	$0{,}00151 + 1{,}31 \cdot c_{Kat}$
$Sb(ac)_3$	$0{,}00185 + 1{,}56 \cdot c_{Kat}$
GeO	$0{,}00158 + 3{,}26 \cdot c_{Kat}$

Die nahezu gleichen Aktivierungsparameter für die verschiedenen Katalysatoren dürften wohl auf die prinzipiell gleichwertige Katalyse, unabhängig vom Katalysatortyp, zurückzuführen sein (Tabelle V).

Tabelle V

Aktivierungesparameter der Polykondensation von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat

Katalysator	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/Mol]	$\Delta S^{\ddagger}$ [cal/grd Mol]
$Mn(ac)_2$	14,2	−46,6
$Sb(ac)_3$	13,4	−47,3
$Al(ac)_3$	15,4	−43,8
GeO_2	14,7	−44,8

Für bimolekulare Reaktionen wurde berechnet, daß $\Delta S^{\ddagger}$-Werte im Bereich -10 cal/grd Mol $\leq \Delta S \leq -40$ cal/grd Mol erreichen kann, wobei man erwarten kann, daß der Entropieabfall bei der Bildung des aktivierten Komplexes umso größer wird, je komplizierter die reagierenden Moleküle sind [18].

3.3. *Schichtdickenabhängigkeit der effektiven Polykondensationsgeschwindigkeit*

Eingangs wurde schon darauf hingewiesen, daß wir zwei verschiedene Versuchstechniken bei unseren kinetischen Untersuchungen angewandt haben. Bei Variation der Schichtdicke (vgl. Abb. 5) stellte sich heraus, daß sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Schichtdicke bis zu einer Schichtdicke von ca. 2 mm zunächst sehr rasch verringert. Bei Schichtdicken über 5 mm ist mit der angewandten Experimentalmethodik wahrscheinlich infolge konvektiver Durchmischung kein eindeutiger Schichtdikkeneinfluß mehr erkennbar (Abb. 6).

Aus dieser Darstellung kann das eigentliche reaktionskinetische Gebiet, in dem die Reaktion also ausschließlich chemisch kontrolliert abläuft, nicht bestimmt werden. Näherungsweise ließ sich jedoch eine schichtdickenunabhängige Geschwindigkeitskonstante aus $1/k_{\text{eff}} = f(\sigma)$ durch Extrapolation $\sigma \to 0$ als Ordinatenabschnitt ermitteln (Abb. 7).

Die Linearität von $1/k_{\text{eff}} = f(\sigma)$ gilt, wie STEVENSON [2] experimentell nachweisen konnte, bis zu Schichten von 0,023 mm Dicke.

3.4. *Kinetik und Stofftransport bei der Polyäthylenterephthalatbildung*

Die Schichtdickenabhängigkeit der effektiven Polykondensationsgeschwindigkeit (Abb. 6) zeigt, daß die experimentell ermittelte makroskopische

Reaktionsgeschwindigkeit nicht der eigentlichen chemischen Reaktivität gleichzusetzen ist. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen — es lag ein offenes System vor — blieb die Gültigkeit des Zeitgesetzes II. Ordnung innerhalb des untersuchten Reaktionszeitraumes unabhängig von der Schmelzeschichtdicke gewahrt. Damit läßt sich der Zusammenhang zwischen Makro-

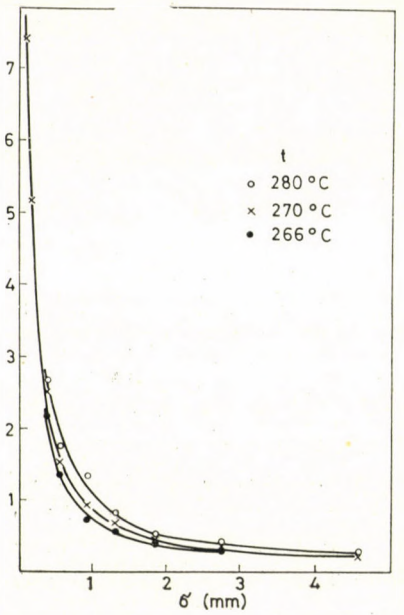


Abb. 6. $k_{eff} = f(\sigma)$ für die Polykondensation von niedermolekularem Polyäthylenterephthalat

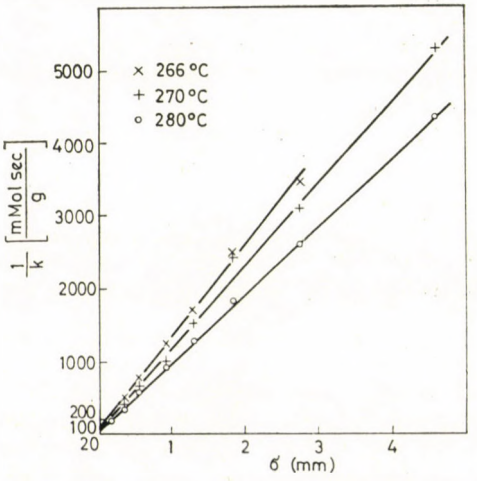


Abb. 7. $1/k_{eff} = f(\sigma)$ für die Polykondensation von niedermolekularem Polyäthylenterephthalat

und Mikrokinetik dieser Polymerbildungsreaktion als Ergebnis des gemeinsamen Wirkens von Hinreaktion, Glykoltransport und Rückreaktion beschreiben.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Bildungsreaktion des Polyäthylenterephthalats

$$-\frac{^{d}c_{OH}}{d\tau} = kc_{OH}^2 \tag{1}$$

bzw. bei Einführung der Umsatzvariablen x

$$\frac{dx}{d\tau} = k_0 (c_{OH} - x)^2 \tag{1a}$$

ist so zu erweitern, daß es den in seinem Ausmaß von der Schichtdicke abhängigen Glykoltransport mit erfaßt. Durch diesen wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit je nach dem Anteil der Rückreaktion vermindert. Da die zurückbleibende Glykolmenge bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen (Temperatur, äußerer Glykolpartialdampfdruck, Schmelzeoberfläche und Konvention) mit steigender Schichtdicke infolge erschwerter Desorption zunehmen muß, erhöht sich damit auch das Ausmaß der Rückreaktion und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird kleiner. Auf diese Weise läßt sich der Zusammenhang zwischen Stofftransport und Kinetik sowie die Schichtdickenabhängigkeit der Polykondensationsgeschwindigkeit bei Konstanz der Reaktionsordnung für diese Reaktion erklären. Eine Geschwindigkeitsgleichung, die diese Verhältnisse erfaßt, muß also die beiden gegenläufigen Teilreaktionen sowie den schichtdickenabhängigen, in der Schmelze verbleibenden Glykolanteil enthalten.

Die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit ergibt sich dann zu

$$\frac{dx}{d\tau} = k_0 (c_{OH} - x)^2 - \frac{k_0}{K} (1 - q) x^2 , \tag{2}$$

x = umgesetzte OH-Gruppen
c_{OH} = Ausgangskonzentration der OH-Gruppen
k_0 = schichtdickenunabhängige Polykondensationsgeschwindigkeitskonstante
K = Gleichgewichtskonstante
q = Quotient aus abdiffundierender und gebildeter Glykolmenge

wenn von Bis-(β-hydroxyäthyl)-terephthalat ausgegangen wird. Drückt man die OH-Konzentration bei gleichzeitigem Austausch der Variablen durch $\overline{P}_n$

aus, so folgt aus Gl. (2)

$$\frac{d\bar{P}_n}{d\tau} = k_0 c_1 \left[1 - \frac{1}{K}(1-q)(c^2 \bar{P}_n - 1)^2\right] \tag{3}$$

Für den Polykondensationsverlauf, von einem beliebigen Ausgangspolymerisationsgrad $\bar{P}_n(\tau_0)$ beginnend, gilt dann Gl. (4)

$$\frac{d\bar{P}_n}{d\tau} = k_0 c_1 \left[1 - \frac{1}{K}(1-q)\left(c_2 \frac{\bar{P}_n^2}{\bar{P}_n(\tau_0)} - c_2 \bar{P}_n - \frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n(\tau_0)} + 1\right)\right] \tag{4}$$

Die Konstanten c_1 und c_2 in Gl. (3) und Gl. (4) resultieren aus der Umrechnung von x in $\bar{P}_n$:

$$c_1 = \frac{2 \cdot 10^6}{192{,}2} \mu \text{ Äqu/g} \quad \text{und} \quad c_2 = 0{,}7559$$

Für die Gleichgewichtskonstante setzten wir den nach Literaturangaben [20] sichersten Wert von $K = 0{,}5$ bei unseren weiteren Berechnungen ein.

Gl. (3) bzw. Gl. (4) sind infolge der Schichtdickenabhängigkeit der Polykondensationsgeschwindigkeit für das offene System nicht integral auswertbar. Mit Gl. (5) ist jedoch eine Berechnung von q möglich:

$$(1-q) = \frac{0{,}5 - 0{,}5 \dfrac{k_{\text{eff}}}{k_0}}{c_2 \dfrac{\bar{P}_n^2}{\bar{P}_n(\tau_0)} - c_2 \bar{P}_n - \dfrac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n(\tau_0)} + 1} \tag{5}$$

Damit kann die Abhängigkeit von q von Schichtdicke bzw. von Reaktionszeit ermittelt werden. $q = f(\sigma)$ verläuft nahezu linear (Abb. 8). Erwartungsgemäß nimmt mit wachsender Schichtdicke bei konstanter Reaktionszeit die in der Schmelze verbleibende Glykolmenge zu.

$q = f(\tau)$ nähert sich rasch dem Grenzwert 1, wobei natürlich bei den dickeren Schichten die Annäherung langsamer erfolgt (Abb. 9).

Die rasche Entfernung des gebildeten Glykols (Abb. (9) macht die Linearität von $P_n = f(\tau)$ in Abb. 5 verständlich. Der starke Einfluß des in der Schmelze verbleibenden Restglykols auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die kleine Gleichgewichtskonstante und die hohe Estergruppenkonzentration zurückzuführen.

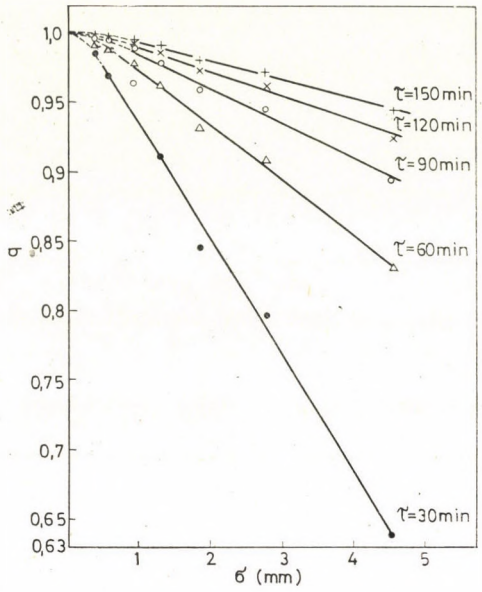


Abb. 8. $q = f(\sigma)$ für verschiedene Reaktionszeiten; $t = 270°C$; $p = 0{,}1$ Torr

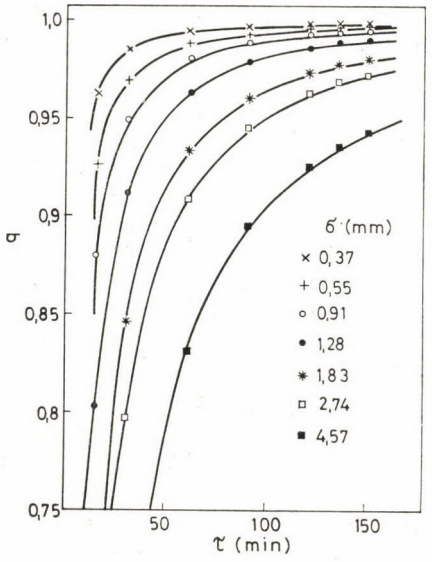


Abb. 9. $q = f(\tau)$ für verschiedene Schichtdicken; $t = 270°C$; $p = 0{,}1$ Torr

3.5. *Zur Interpretation des Stofftransports*

Aus den statischen Polykondensationsversuchen konnten nicht nur Beziehungen zwischen Kinetik und Stofftransport dieser Reaktion abgeleitet werden, sondern es lassen sich auch Aussagen zur Art des Stofftransports sowie über die Ausmaße des Reaktionsraumes, in dem die Reaktion abläuft, treffen.

Aus bis zum Zeitpunkt τ gebildeter Glykolmenge und $(1 - q)$ kann die Konzentration des Glykols in der Polymerschmelze c_{Gl} nach Gl. (6) sowie unter Berücksichtigung der Polymermasse E die aus der Schmelze entfernte Glykolmenge n_{Gl} nach Gl. (7) berechnet werden.

$$c_{Gl} = \frac{c_1}{2}\left(\frac{1}{\bar{P}_n(\tau_0)} - \frac{1}{\bar{P}_n}\right)(1 - q) \tag{6}$$

$$n_{Gl} = \frac{c_1}{2}\left(\frac{1}{\bar{P}_n(\tau_0)} - \frac{1}{\bar{P}_n}\right) q\, E \tag{7}$$

Aus dem Verlauf von $n_{Gl} = f(c_{Gl})$ läßt sich die Art des Stofftransports in nachfolgend beschriebener Weise interpretieren. Nimmt man eine von der Schichtdicke unabhängige Diffusionsgrenzschicht an, dann sollte die abgegebene Glykolmenge n_{Gl} linear mit der Glykolkonzentration c_{Gl} ansteigen. Abb. 10 zeigt, daß diese Zunahme nicht linear erfolgt.

Da die Glykolkonzentration in der Schmelze mit wachsender Schichtdicke zunimmt, ist der in Abb. 10 dargestellte Verlauf auf die mit wachsender

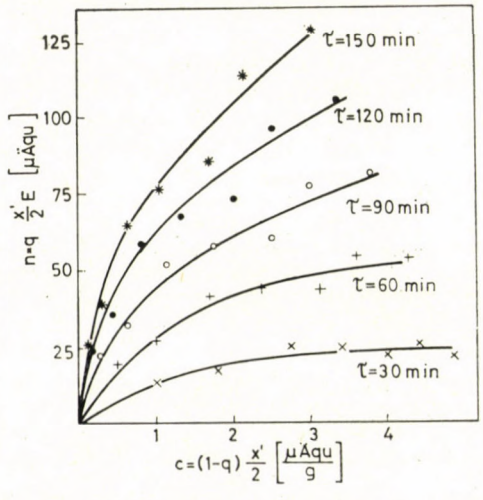


Abb. 10. $n_{Gl} = f(c_{Gl})$ bei 270°C

Schichtdicke zunehmende Hemmung der Glykoldiffusion in der Schmelze zurückzuführen. Die Entfernung des Reaktionsglykols wird also von der Glykoldiffusion in der Schmelze und nicht vom Stoffübergang an der Phasengrenze bestimmt. Für den untersuchten Schichtdickenbereich läßt sich zeigen, daß die Reaktion in der gesamten Schmelze abläuft (Abb. 11).

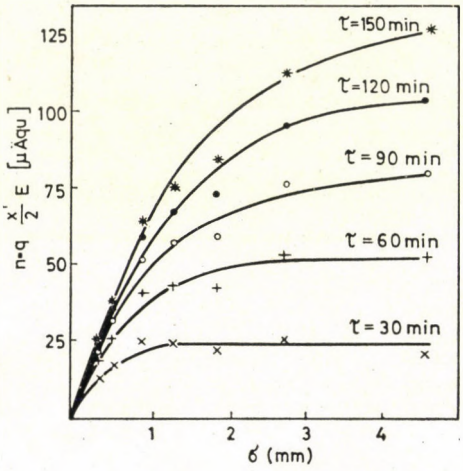


Abb. 11. $n_{Gl} = f(\sigma)$ bei 270°C

Fände die Reaktion nur in einer schmalen Randzone an der Phasengrenze statt, dann sollte die abgegebene Glykolmenge unabhängig von der Schichtdicke sein.

*

Wir danken dem VEB Chemiefaserkombinat Schwarza »Wilhelm Pieck« Rudolstadt-Schwarza für die verständnisvolle materielle Förderung dieser Arbeiten.

LITERATUR

[1] ZIMMERMANN, H.: Faserforschung u. Textiltechnik **13** (1962), S. 481—490
[2] STEVENSON, R. W.: J. Polymer Sci. A — 1: Polymer Chem. **7** (1969), S. 395—407
[3] UEBERREITER, K., ORTHMANN, H.-J.: Kolloid-Z. **133** (1957), S. 61—75
[4] FRIND, H.: Faserforsch. u. Textiltechnik **5** (1954), S. 290—296
[5] KOEPP, H., WERNER, H.: Makromolekulare Chem. **32** (1959), S. 79—89
[6] vgl. BONATZ, E.: Diss. Math.-Nat. Fak. des Wiss. Rates der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1972
[7] REINISCH, G., ZIMMERMANN, H., RAFLER, G.: Faserforsch. u. Textiltechnik **20** (1969), 5, S. 225—230
[8] BEYER, L., KÜHN, G., HOYER, E.: Z. anorg. allg. Chem. **339** (1965), S. 8—19
[9] BENDER, M. L.: Advances Chem. Ser. **37** (1963), S. 19—36
[10] WESTHEIMER, F. N.: Trans. N. Y. Acad. Sci. **18** (1955), S. 15
[11] ZIMMERMANN, H., SCHAAF, E.: Faserforsch. u. Textiltechnik **21,** (1970). S. 242—246
SCHAAF, E.: Diss. Math.-Nat. Fak. des Wiss. Rates der Technischen Hochschule »Otto von Guericke«, Magdeburg 1970

[12] MÜNSTERMANN, H.: Diss. Ludwig-Maximilian-Universität München, 1961
[13] BUTCHER, W. W., WESTHEIMER, F. N.: J. Amer. chem. Soc. **77,** (1955), S. 2420—2424
[14] BAMANN, E., TRAPMANN, H., OECHSNER, B.: Archiv Pharm. **295** (1962) 9, S. 663—670
[15] YODA, K., KIMOTO, K., TODA, T.: J. Chem. Soc. Japan, ind. chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) **67** (1964), S. 909—914
[16] YODA, K.: Makromolekulare Chem. **136,** (1970) S. 311—313
[17] LANDOLT—BÖRNSTEIN, Bd. 1
[18] BRDIČKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958
[19] ZIMMERMANN, H., LEIBNITZ, E.: Faserforsch. u. Textiltechnik **16.,** (1965) S. 282—290
[20] FONTANA, C. M.: J. Polymer Sci. A—1: Polymer Chem. **6** (1968) S. 2343—2358

G. RAFLER
G. REINISCH
E. BONATZ

Akademie der Wissenschaften der DDR
Institut für Polymerenchemie Teltow-Seehof bei Berlin,
Deutsche Demokratische Republik.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 269—274 (1974)

ÄTHERBINDUNGEN IN POLY(ÄTHYLENTEREPHTHALAT)*

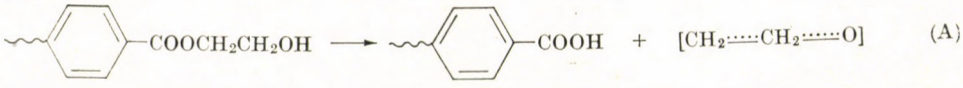
P. ČEFELÍN

(Institut für Makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Praha 6)

Eingegangen am 5. Juni 1973

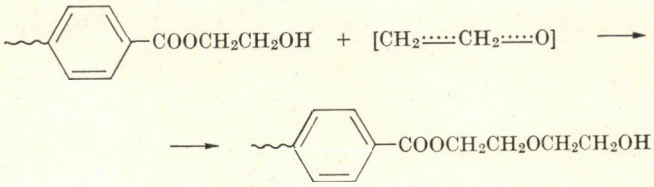
Es wird der Mechanismus der Bildung von 2,2′-Oxydiäthyleinheiten in hochmolekularen Poly(äthylenterephthalat) sowie die Möglichkeiten der Bildung von Azetaldehyd und 2-Methyl-1,3-dioxalan bei der Polykondensation von Bis(2-hydroxyäthyl)-terephthalat oder von Terephthalatsäure mit Äthylenglykol besprochen. Azetaldehyd, das durch Nebenreaktionen entsteht, wird als eine Substanz betrachtet, die die Bildung von inneren 2,2′-Oxydiäthylbrücken in einen linearen Makromolekül bei der Reaktion desselben mit 2-Hydroxyäthyl-Endgruppen unter darauffolgender Eliminierung von Azetaldehyd aus linearem Azetal ohne Entstehung von Karboxylgruppen auf den Kettenenden vermittelt. Aus den Korrelationen der Schmelztemperaturen und der Konzentrationen der Karboxylgruppen der Polyester, die aus Terephthalsäure und Äthylenglykol durch Veresterung und Polykondensation in Gegenwart von Katalysatoren bestehend aus den Elementen der 3., 4., und 5. Periode, Antimonazetat und gegebenfalls Triphenylphosphat entstehen, wird auf die Unterschiedlichkeit der Reaktionen bei der Bildung von Karboxyl- und Äthergruppen geschlossen.

Bei der Polykondensation von Bis(2-hydroxyäthyl)terephthalat oder Terephthalsäure und Äthylenglykol, bei der Poly(äthylenterephthalat) entsteht, kommt es im Polyester zur Bildung von Ätherbrücken. Das Vorhandensein der entsprechenden 2,2′-Oxydiäthyl-Struktureinheiten ist verantwortlich für die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Polykondensats von 2,3—3,5°C/mol.% [1—4]. Die Ansichten über den Bildungsmechanismus der 2,2′-Oxydiäthyl-Einheiten sind verschieden. KIRBY, BALDWIN und HEIDNER [3] nehmen an, daß es sich um eine einfache Dehydration des Äthylenglykols unter Bildung von 2,2′-Oxydiäthanol handelt. YODA [4] schreibt aufgrund von Modellreaktionen mit 2-Hydroxyäthylbenzoat in einem angeschlossenen System dem Zerfall der Estergruppen in eine Carboxylgruppe und das Übergangsradikal [$CH_2 \cdots CH_2 \cdots O$] und dessen Addition an eine andere Hydroxyäthylengruppe die größte Bedeutung zu:

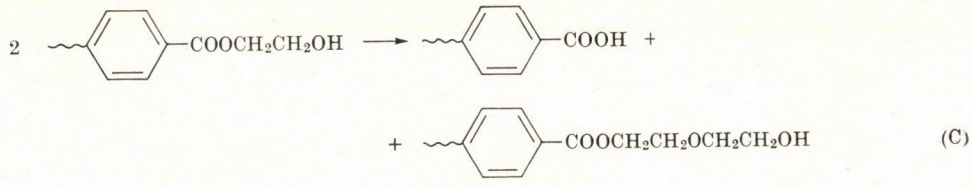


(A)

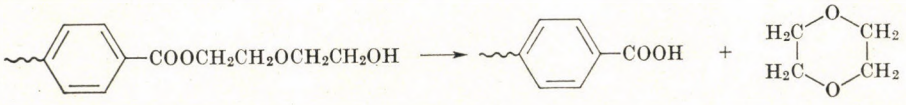
* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialisticher Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).



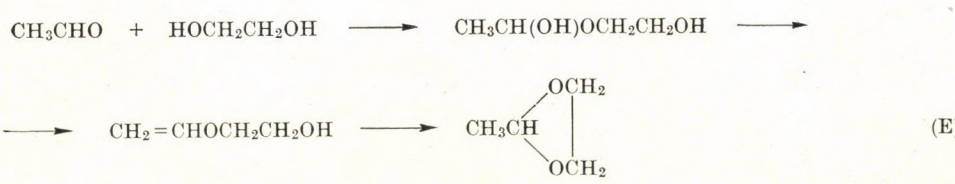
HOVENKAMP und MUNTING [5] interpretieren die Ergebnisse, die sie bei der Untersuchung der in Ampullen durchgeführten Kondensation von Terephthalsäure mit Äthylenglykol eventuell in Gegenwart niedermolekularer Ester gewonnen haben, in dem Sinne, daß die Bildung der Äthergruppe durch die Disproportionierung von zwei Hydroxyäthylester-Endgruppen zustande kommt:



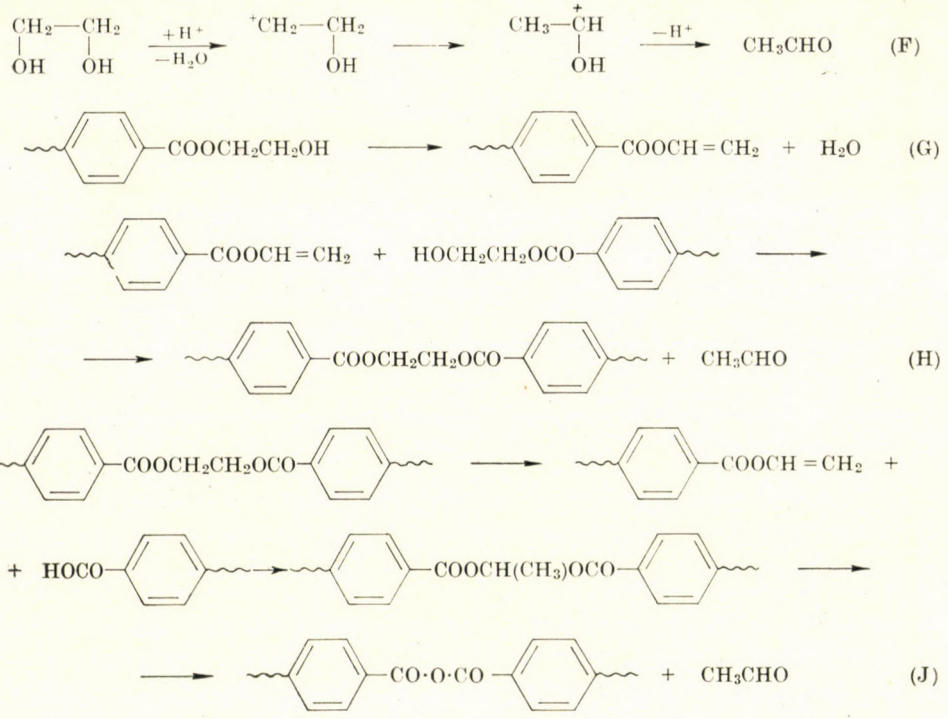
Die Annahme, daß eine Disproportionierung stattfindet, wird ihrer Ansicht nach durch das im Reaktionsgemisch aufgefundene 1,4-Dioxan unterstützt, das durch intramolekulare Eliminierung entsteht:



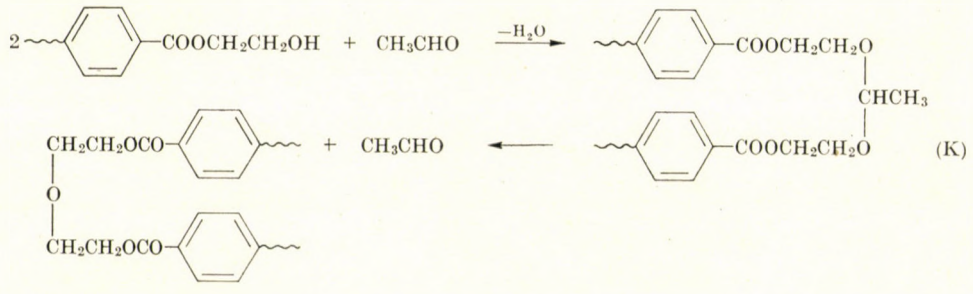
Beide Mechanismen sind im wesentlichen gleich, und es wird übereinstimmend die Existenz von Hydroxyäther-Endgruppen angenommen. Läßt man die Existenz der Reaktionen (B) und (C) zu, dann müßten vermutlich auch die Polyäther-Glieder in statistischer Verteilung entstehen, die jedoch nie nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten von 1,4-Dioxan läßt sich dagegen leicht durch die Dehydration des Äthylenglykols erklären, die durch komplexe Brönsted-Säuren vom Typus $H^+[MX_eOCH_2CH_2O\sim]$ im Reaktionsgemisch katalysiert wird; es ist möglich, daß es bei hohen Temperaturen zur Isomerisation des 2-Methyl-1,3-dioxolans kommt, das aus dem nachweisbar anwesenden Acetaldehyd und Äthylenglykol wahrscheinlich über das Halbacetal [6] und 2-Vinyloxyäthanol [7] entsteht:



Die Quelle des Acetaldehyds kann entweder direkt das Äthylenglykol sein, das leicht der säurekatalysierten Pinakolinumlagerung unterliegt oder die Vinylestergruppe, die durch katalysierte Dehydratation der Hydroxyäthylester-Endgruppen oder durch thermische Zersetzung der Äthylendiestergruppe entsteht, mit nachfolgender Veresterung mit der Hydroxyäthyl-Endgruppe oder durch Addition der Carboxylgruppe und Abspaltung [8]:



Außer der Bildung des cyclischen Acetals (durch die Reaktion (E)) muß auch die Bildung des linearen Acetals unter Beteiligung der Hydroxyäthyl-Endgruppen in Betracht gezogen werden, aus welchem durch thermische Abspaltung von Acetaldehyd, analog zur Reaktion (J), eine 2,2′-Oxydiäthylbrücke entstehen kann:



Die Bildung der Äthergruppen, sei es durch die Folge der Reaktionen (F), (K) oder (G), (H), (K) bzw. (J), (K), würde entweder die Beteiligung von einem Glykolmolekül und zwei Hydroxyäthyl-Endgruppen erfordern oder von vier der angeführten Gruppen stets ohne Carboxylgruppenbildung, wobei jedoch die Anhydridbrücken (siehe die Reaktion (J)) eine potentielle Quelle der Carboxylgruppen darstellt.

Zur ersten Orientierung haben wir einige Serien von Polykondensationen des Bis(2-hydroxyäthylterephthalats) in Gegenwart von Antimon(III)-acetat

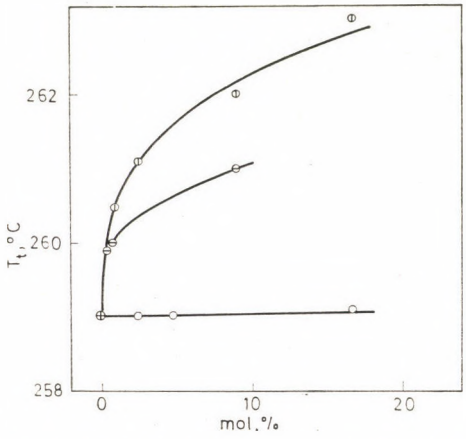


Abb. 1. Einfluß von Beimengungen im Bis(2-hydroxyäthylterephthalat) auf die Schmelztemperatur des Polykondensats.

Polykondensation in Gegenwart von $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol Antimon(III)-acetat und Triphenylphosphat pro mol des Monomeren. Komponenten ([η] in dl/g und [COOH] in m-Äqu./kg des Produktes): ○ 1,2-Di[*p*-(2-hydroxyäthoxycarbonyl)benzoyloxy]äthan ($0{,}53 \pm 0{,}05$; 30 ± 3), ⊖ Terephthalsäure ($0{,}49 \pm 0{,}04$; 23 ± 2), ⓘ 2-Hydroxyäthylhydrogenterephthalat ($0{,}48 \pm 0{,}04$; 39 ± 4)

und Triphenylphosphat in einem Glasreaktor bei optimalem Temperatur–Druck-Regime [9] durchgeführt. In der ersten Serie wurde das Monomere im Ausgangsgemisch allmählich durch das Dimere ersetzt, das heißt es wurde die Möglichkeit der Bildung von Vinylestergruppen durch thermische Zersetzung des Diesters bevorzugt. Zunehmender Molenbruch des Dimeren im Gemisch hatte keinen Einfluß auf den Schmelzpunkt (Abb. 1), so daß wir die Reaktion (J) vom Gesichtspunkt der Äthergruppenbildung als nicht signifikant betrachten können. In den Serien, bei denen das Monomere durch Terephthalsäure oder durch 2-Hydroxyäthylhydrogenterephthalat ersetzt worden war, wies der resultierende Polyester einen erhöhten Schmelzpunkt auf, ohne Änderung der inneren Viskosität und der Konzentration der Carboxylgruppen. Die

Carboxylgruppen werden also während der Polykondensation auch in das Polymere eingebaut und wirken nicht autokatalytisch auf die Bildung der Äthergruppen (vgl. [4, 5]). Die Ausgangskonzentration der 2-Hydroxyäthylestergruppen kann somit als entscheidend für die Bildung der Ätherglieder betrachtet werden.

Beide diskutierten Studien [4, 5], die durch die Reaktionen (A), (B) und (C) repräsentiert sind, setzen aufgrund des gleichzeitigen Konzentrationsanstiegs der Carboxyl- und der Äthergruppen einen Zusammenhang zwischen den zu diesen Gruppen führenden Reaktionen voraus. Die Inkommensurabilität ihrer Vertretung (vgl. [4]) und die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit (vgl. [5]) erlaubt es nicht, einen eindeutigen Schluß zu ziehen, es kann sich jedoch um den gleichen Katalysentypus handeln. Zur weiteren experimentellen Beurteilung haben wir für die Polykondensation von Terephthalsäure und Äthylenglykol in zwei Stufen als Veresterungskatalysatoren Verbindungen von Ti^{IV}, Zn^{II}, Sn^{II}, Sn^{IV} und Bi^{III} verwendet, also von Elementen der 3., 4. und 5. Periode, bei denen die Stabilisierungsenergie der Kristallgitter der Ionen Null ist (freie oder besetzte *d*-Bahnen) und somit die größte katalytische Aktivität der betreffenden Komplexverbindungen vorliegt; für die Polykondensation wurde das System Antimon(III)-acetat–Triphenylphosphat benützt. Aus der Korrelation der Schmelztemperatur und der Konzentration der Carboxylgruppen bei den Polyestern, die in Gegenwart von Triphenylphosphat als Stabilisator dargestellt worden waren [10], ist eine Erhöhung der Schmelztemperatur mit sinkender Carboxylgruppenkonzentration zu vermerken (Abb. 2). Es muß allerdings festgestellt werden, daß der Typus der verwendeten Verbindung bei ein und demselben Element die Lage des Punktes in den Korrelationskoordinaten beeinflußte. Bei Stoffen, bei denen größere Löslichkeit vorausgesetzt werden kann, ist die Schmelztemperatur des Polymeren höher, so daß der katalytische Einfluß auch auf die Mikroheterogenität des Systems zurückgeführt werden kann. In den Fällen, wo kein Stabilisator verwendet worden war, fand nicht nur eine Erhöhung der Konzentration der Carboxylgruppen statt, sondern auch ein Anstieg der Schmelztemperatur (Experimente mit dem gleichen Katalysator). Sehen wir von der Möglichkeit eines übermolekularen Einflusses des Stabilisators ab, so kann dieser Effekt den unterschiedlichen Reaktionen bei der Bildung der Carboxyl- und der Äthergruppen zugeschrieben werden.

Vom Gesichtspunkt der angeführten Überlegungen scheint die Möglichkeit der Bildung von Ätherbindungen durch säurekatalysierte Dehydratationsreaktionen unterschätzt zu sein. Bezeichnend für den Charakter der Katalysatoren vom Brönsted-Typus kann gleichzeitig die Beteiligung der 2-Hydroxyäthylestergruppen sein (vgl. [5]). Um die Bildung von Äthergliedern im Polykondensat einzuschränken, muß man vom technologischen Gesichtspunkt der Wahl der Katalysatorsysteme Aufmerksamkeit schenken.

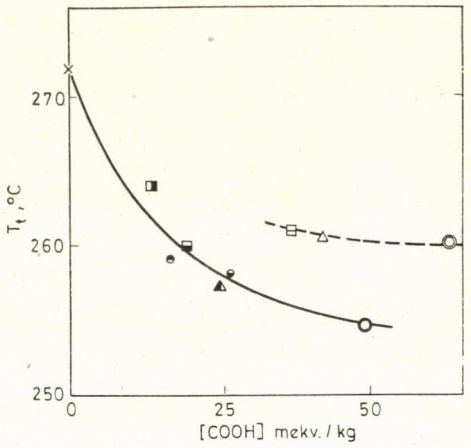


Abb. 2. Korrelation der Schmelztemperatur und der Carboxylgruppen-Konzentration von Poly(äthylenterephthalat). Veresterung von Terephthalsäure mit Äthylenglykol in Gegenwart des gegebenen Katalysators (0,78% im Rohprodukt), Polykondensation in Gegenwart von Antimon(III)-acetat, gegebenenfalls Triphenylphosphat (Gew.-% im Gemisch):

◨ $Ti(OEt)_4$ (0,093; 0,287), ◓ $SnBu_4$ (0,097; 0,166), △ Bi_2O_3 (0,046; 0),
▬ $TiO_2 . xH_2O$ (0,099; 0,698), ◒ SnO (0,097; 0,245), ● ZnO (0,047; 0,050),
⊟ $TiO_2 . xH_2O$ (0,046; 0), ◭ Bi_2O_3 (0,051; 0,057), ◎ ZnO (0,047; 0).

LITERATUR

[1] CRAMER, F. B.: U.S. Pat. 3024220 (1962), 3070575 (1962)
[2] JANSSEN, R., RUYSSCHAERT, H., VROOM, R.: Makromol. Chem. **77**, 153 (1964)
[3] KIRBY, J. R., BALDWIN, A. J., HEIDNER, R. H.: Anal. Chem. **37**, 1306 (1965)
[4] YODA, K.: Chem. High Polymers **24**, 472 (1967)
[5] HOVENKAMP, S. G., MUNTING, J. P.: J. Polymer Sci. **8A—1**, 679 (1970)
[6] ADKINS, H., BRODERICK, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **50**, 499 (1928)
[7] HILL, H. S., PIDGEON, L. M.: J. Am. Chem. Soc. **50**, 2718 (1928)
[8] ZIMMERMANN, H., LEIBNITZ, E.: Faserforsch. Textiltech. **16**, 282 (1965)
[9] ČEFELÍN, P., MARKES, R.: Faserforsch. Textiltech. **23**, 329 (1972)
[10] ZIMMERMANN, H.: Faserforsch. Textiltech. **11**, 481 (1962)

P. ČEFELÍN; Institut für Makromolekulare Chemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Praha 6.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 275—280 (1974)

ÜBER STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN HARZARTIGER POLYSILOXANE*

R. GOTTFRIED

(VEB Chemiewerk Nünchritz, DDR)

Eingegangen am 5. Juni 1973

Die gängigsten Ausgansprodukte für Silikonharze sind Chlorsilane. Durch Hydrolyse entstehen aus ihnen Silanole, die zu Polysiloxanen weiterreagieren. Diese sind thermodynamisch stabil und können nur unter extremen Bedingungen abgebaut werden. Die Organogruppen können unter verschiedenen Bedingungen abgebaut werden. Für die Phenylgruppe wird ein ionischer Mechanismus, für die Methylgruppe ein radikalischer Angriff diskutiert.

Es ist eine technische Aufgabe von allgemeiner Bedeutung, die Oberfläche eines Werkstoffes mit einem Überzug zu versehen. Solch ein Überzug hat in der Regel zwei Funktionen zu erfüllen, nämlich störende oder schädliche Wechselwirkungen zwischen Werkstoff und Umwelt zu verhindern und der Oberfläche das gewünschte Aussehen zu geben. Die Auswahl des Überzuges wird demnach durch die zu erwartenden Umweltbedingungen, die ästhetischen Ansprüche und darüber hinaus durch die technologischen Möglichkeiten bestimmt.

Besonders aus letzterem Grunde dominieren in der Praxis nach wie vor Anstrichstoffe, oder allgemein ausgedrückt, Verbundsysteme aus festen, meist anorganischen Teilchen mit einem meist organischen Bindemittel. Diese Verbundsysteme werden flüssig auf eine Oberfläche aufgebracht und gehen unter relativ milden Bedingungen in einem festen Film über.

Für verschiedene Oberflächenbehandlungen beginnen in jüngerer Zeit auch Polysiloxane eine Rolle zu spielen. Diese werden bereits in vielen Ländern großtechnisch hergestellt.

Die gängigen Ausgangsprodukte hierfür sind die großtechnisch herstellbaren Organo-Chlorsilane. Durch Hydrolyse entstehen aus ihnen zunächst Silanole.

Dieser Schritt ist infolge der Desorptionswärme des HCl-Gases endotherm. Da jedoch meist mit Wasser im Überschuß gearbeitet wird, schließt

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

sich unmittelbar daran die Hydratation des HCl-Protons an, so daß die Gesamtreaktion exotherm wird.

Durch die Anwesenheit der Säure wird die Kondensation von Silanolen katalysiert, so daß sich schon während der Hydrolyse Polysiloxane bilden. Das Gleichgewicht liegt offensichtlich stark auf Seiten des Siloxans, doch wird die Kondensation mit wachsender Molekülgröße zunehmend sterisch behindert, so daß unmittelbar nach der Hydrolyse ein silanolgruppenreiches Polysiloxan vorliegt.

Abb. 1.: Solvolyse der Chlorsilane

$$\geqslant SiCl + H_2O \longrightarrow \geqslant Si-OH + HCl_{(g)} \quad \text{(endotherm)}$$

$$HCl_{(g)} + H_2O \longrightarrow H_3O^+Cl^- \quad \text{(exotherm)}$$

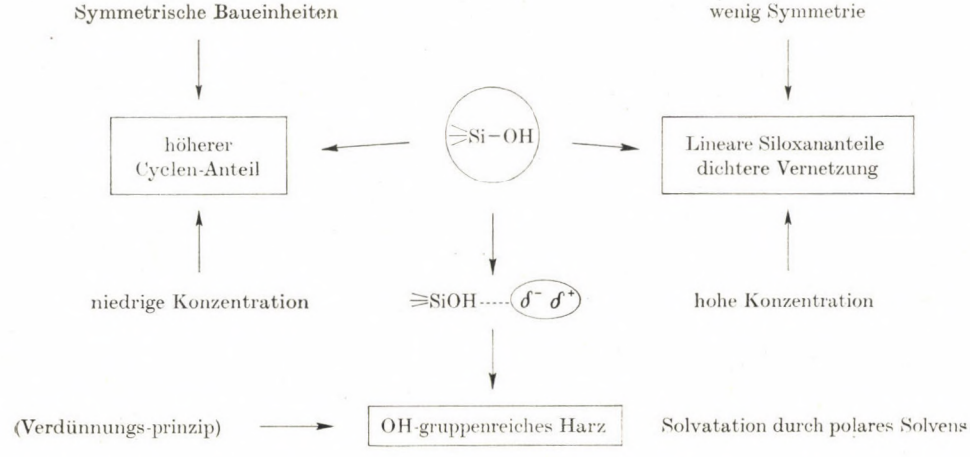
Kondensation

$$\geqslant Si-OH + HO-Si\lessdot \xrightarrow[(H^+)\,(^-OR)]{-H_2O} \geqslant Si-O-Si\lessdot$$

Silanol — Siloxan

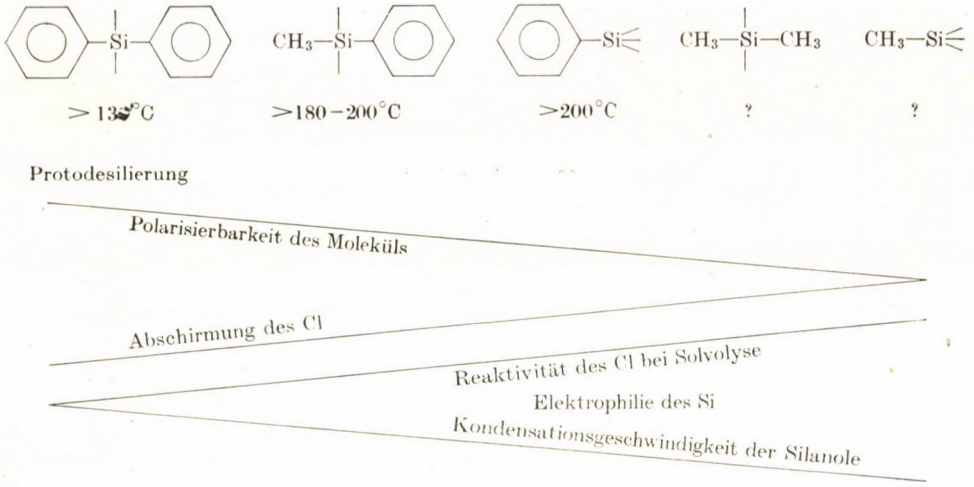
Die Polysiloxane können Ringe oder Ketten bilden. Dabei kann die Reaktionsrichtung zwar etwas durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden, doch treten fast stets beide Strukturtypen nebeneinander auf [1].

Abb. 2.: Einflüsse auf die Struktur der Polysiloxan-Harze



Darüberhinaus werden fast stets mehrere Chlorsilane eingesetzt.

Abb. 3.: Eigenschaften der Si-organischen Grundkörper



Es läßt sich denken, daß hierbei eine Vielzahl verschiedener Strukturen entsteht, die sich energetisch kaum unterschieden, wohl aber unterschiedliche Gebrauchseigenschaften haben können.

Unterschiede entstehen einmal dadurch, daß die Solvolysegeschwindigkeit der Chlorsilane in der gezeigten Reihenfolge von links nach rechts zunimmt.

Ursache dafür ist in erster Linie die abnehmende Abschirmung durch die organischen Reste. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die säurekatalysierte Kondensationsgeschwindigkeit der Silanole zu. Bei Basenkatalyse ist allerdings die Kondensationsgeschwindigkeit der Phenylsilanole größer als die der Methylsilanole, weil durch die aromatischen Substituenten die Elektronendichte am Si verringert und damit ein nucleophiler Angriff erleichtert wird [2].

Generell kann festgestellt werden, daß die Kondensation auch in Anwesenheit von Wasserüberschuß stattfindet, wodurch zumindest qualitativ bewiesen ist, daß das Gleichgewicht hier im Gegensatz zu vielen anderen Kondensationen weit auf Seiten der Kondensationsprodukte liegt. Das hat erhebliche praktische Auswirkungen, die zum Schluß noch erwähnt werden.

Das Eigenschaftsbild der Polysiloxane wird maßgeblich durch die organischen Gruppen mitbestimmt. Deren Beständigkeit ist ziemlich hoch, aber unter bestimmten Bedingungen können sie doch angegriffen werden.

Betrachten wir zunächst die Phenyl-Gruppe. Da diese durch Mitbeteiligung der Si-Elektronen eine höhere Elektronendichte hat, ist ein elektrophiler Angriff begünstigt. Dabei können H-aktive Verbindungen, besonders in An-

wesenheit von Lewis-Säuren, den Phenylrest protodesilieren und somit Benzol abspalten [3].

Abb. 4.: Protodesilierung

(elektrophile Substitution am Aromaten)



$X^- = Cl^-, [AlCl_4]^-$

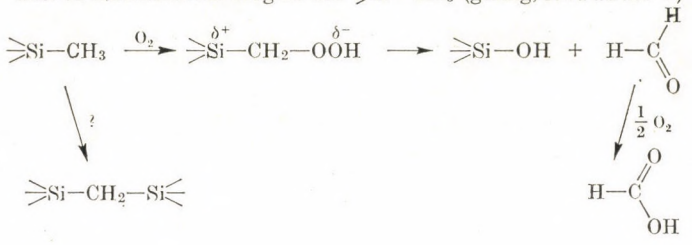
Abb. 4

Die Reaktivität ist offenbar von der Polarisierbarkeit des Moleküls abhängig, da die elektrophile Substitution bei Diphenylsiloxanen am leichtesten erfolgt (vgl. Abb. 3) [4—6].

Bei diesem sind auch die abgespalteten Mengen relativ groß, während bei den anderen beiden sehr wenig Benzol abgespalten wird. Die Methylsiloxane sind elektrophil angreifbar. Ein nucleophiler Angriff auf Alkyl-Siloxane wäre grundsätzlich möglich, spielt aber nur bei Alkylresten mit $-I$-Effekt (Chloromethyl- oder Benzylsiloxane) eine Rolle. Der Angriff auf die Methylgruppe kann daher nur radikalisch eingeleitet werden und beginnt in Anwesenheit von Sauerstoff bei ca. 190°C.

Dabei entsteht, wie stets bei der Autoxidation, primär ein Hydroperoxid, das in einer inneren nucleophilen Substitution ($S_N i$) Silanol und Formaldehyd bildet. Ob nebenbei auch Sylmethylene entstehen, ist nicht ganz klar.

Abb. 5.: Radikalischer Angriff auf $\geqslant Si-CH_3$ (gering, etwa ab 190°C)



Durch verschiedene Folge- und Nebenreaktionen erweitert sich die Zahl der Produkte noch, die bei der Wärmeeinwirkung auf Polysiloxane entstehen.

Im vorliegenden Fall (Abb. 6) handelt es sich um ein Methyl-Phenyl-Polysiloxan, das alle in Abb. 3 angegebenen Grundbausteine enthält. Aus der Kurve geht das quantitative Verhältnis von nichtflüchtigem Rückstand und flüchtigen Bestandteilen hervor. Die waagerechten Striche zeigen den Tempera-

turbereich, innerhalb dessen die jeweiligen Strukturen existieren bzw. gebildet werden. Innerhalb der unterbrochenen Linien ist die Existenz gering oder nicht ganz sicher.

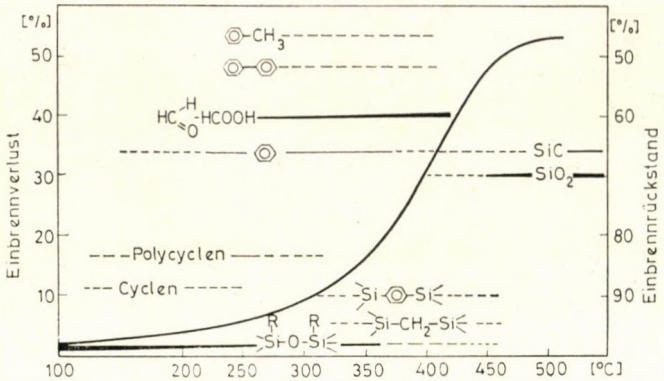
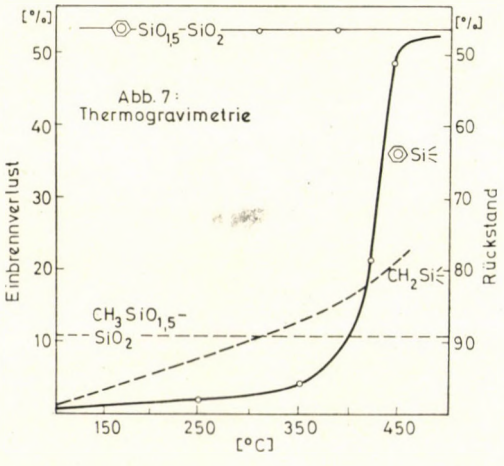


Abb6: Warmeeinwirkung auf Polysiloxane (100 h)

Über die Temperaturbeständigkeits-Unterschiede zwischen Methylsiloxanen und Phenylsiloxanen gibt die thermogravimetrische Untersuchung in Abb. 7 Auskunft. Daraus ist zu erkennen, daß das Phenylsiloxan bis 350°C sogar 100 h lang absolut beständig ist. Erst bei 400°C beginnt eine starke Zersetzung der organischen Gruppe, so daß sich das Gewicht des Rückstandes gegen 450°C dem theoretischen SiO_2-Gewicht nähert.

Der Abbau der Methylgruppe dagegen wird offenbar von einer starken Depolymerisation begleitet, so daß der Masseverlust bereits bei 330°C die



theoretische SiO_2-Masse überschreitet und bei 450°C fast doppelt so hoch ist. Daß der absolute Verlust beim Methylharz geringer ist, liegt nur an der im Vergleich zur Phenylgruppe geringeren Masse der Methylgruppe.

Nun soll noch kurz das Verhalten bei Normaltemperatur erwähnt werden.

Verhalten von Filmbildnern unter verschiedenen Umweltbedingungen

	Silikon	Alkyd, Öl	Phenol-Form.	Epoxid	PUR
H_2O	abwesend	Quellung	geringe Qu.	geringe Qu.	geringe Qu.
$SO_2 + H_2O$	unverändert	Hydrolyse	geringe Qu.	geringe Qu.	Hydrolyse
$NH_3(g)$	unverändert	Vergilbung	Vergilbung	unverändert	wenig Veränd.
O_2 + Licht	keine erkennb. Veränderung	langsame Versprödung	starke Versprödung	Versprödung	wenig Veränd.
$ZnO + H_2O$	unverändert	Kreiden	unverändert	unverändert	wenig Veränd.
Na_2CO_3	unverändert	Hydrolyse	geringe Qu.	unverändert	Hydrolyse
NaOH	langsame Auflösung	Hydrolyse	Auflösung	wenig Veränderung	Hydrolyse
$HCl + H_2O$	unverändert	Hydrolyse	geringe Quellung	unverändert	Hydrolyse

Abb. 8

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei Silikonharzen das Gleichgewicht Silanol–Siloxan weit auf der Seite des Siloxans liegt, d. h. das Polysiloxan ist thermodynamisch stabil. Daher können ihm auch die verschiedensten katalytischen Einwirkungen nichts anhaben, im Gegensatz zu den meisten anderen filmbildenden Polymeren. Auch ein radikalischer Kettenabbau, wie er bei vielen organischen Polymeren auftritt und zur Versprödung oder zum Verkreiden führt, ist bei Polysiloxanen nicht möglich. Daher ist es auch verständlich, daß Silikonharze in zunehmenden Maße in Anstrichstoffen verwendet werden und zu einer wesentlich höheren Haltbarkeit führen.

LITERATUR

[1] Wilcock, D. F. und Mitarb.: J. Amer. Chem. Soc. **68,** 358 (1946)
P. Simons: D.B.P. 888851 (18. 4. 50)
Kuznecova, A. G., Andrianov, K. A., Zinkin, D. Y.: Plast. massy **1962,** Nr. 11, 1
[2] Noll, W.: Chemie und Technologie der Silikone, Weinheim 1968, S. 182 ff.
[3] Eaborn, C. und Mitarb.: J. Chem. Soc. **1953,** 3148; **1956,** 4858; **1959,** 2299
[4] Hyde, J. F., De Long: J. Amer. Chem. Soc. **63,** 1194 (1941)
[5] Müller, R., Klenk, L.: J. pr. Chem. **1955,** 129
[6] Köhne, R., Löther, F., Stengel, U.: Staatsexamensarbeit Dresden, 1968

R. Gottfried; VEB Chemiewerk Nünchritz, DDR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 281—290 (1974)

POLYKONDENSATION VON KETALEN — EINE NEUE METHODE DER POLYPHENYLENSYNTHESE*

M. M. TEPLYAKOW und V. P. TSCHEBOTARJOW

(Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau)

Eingegangen am 15. Juni 1973

Am Beispiel des Diäthylketals des p-Diazetylbenzols wird gezeigt, daß die Polyzyklokondensation von Ketalen aromatischer Azetylverbindungen Polymere des Polyphenylen-Typs herstellen läßt.

Die Modellreaktion der Zyklokondensation des Diäthylketals des Azetophenons wurde eingehend untersucht. Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute von 1,3,5-Triphenylbenzol von mehreren Faktoren geklärt und ein Mechanismus der Zyklokondensation von Ketalen vorgeschlagen.

Mittels der Kopolyzyklokondensation von Ketalen verschiedener aromatischer Diazetylverbindungen und des Azetophenons wurden schmelzbare und lösliche Polyphenylene mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht (2000—5000) und aktiven, beim Erhitzen zu weiterer Polykondensation fähigen Endgruppen erhalten. Die thermische Verarbeitung dieser Polyphenylene führt zu vernetzten Polymeren, die hohe Wärmebeständigkeit aufweisen.

Untersucht wurde auch die Abhängigkeit der wichtigsten Eigenschaften synthetisierter Polymeren von deren Struktur.

Die moderne Technik erfordert Materialien, die hohe Thermo- und Wärmebeständigkeit aufweisen. In dieser Hinsicht sind Polyphenylene (PP) — die aus abwechselnden Benzolringen aufgebauten Polymeren — sehr beachtenswert. Heutzutage verfügt man über mehrere Verfahren zur Herstellung von Polyphenylenen, die in der Übersichtsliteratur recht eingehend behandelt werden [1—3]. Es soll aber berücksichtigt werden, daß für die technische Anwendung nur die Methoden geeignet sind, die zugängliche Ausgangsstoffe ausnutzen lassen und vom technologischen Standpunkt gesehen aussichtsreich sind.

Im vorliegenden Bericht wird die Synthese von Polymeren des Polyphenylentyps mittels Polyzyklokondensation von Diäthylketalen acetylaromatischer Verbindungen beschrieben. Dieser Synthesemethode liegt die in die organische Chemie von WIRTH und Mitarbeiter eingeführte Zyklotrimerisation von Diäthylketalen der Methylarylketone zu Grunde [4].

Da es in der Literatur keine umfassenden Daten über die Gesetzmäßigkeiten der Zyklotrimerisation von Diäthylketalen gibt, wurde zuerst die Zyklo-

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

trimerisation von Diäthylketal des Azetophenons und seiner arylsubstituierten Analoga untersucht, eine Reaktion, die die Bildung des 1,3,5-substituierten Benzolringes in der Hauptkette des Polymeren modelliert.

Zu allererst wurde die Wirksamkeit verschiedener saurer Katalysatoren bei der Bildung von 1,3,5-Triphenylbenzol bestimmt. Es stellte sich heraus, daß gasförmiger Chlorwasserstoff und Thionylchlorid bei 20°C und die *p*-Toluolsulfonsäure (TSOH) bei 200°C die aktivsten Katalysatoren sind (Tabelle I).

Tabelle I

Ausbeute an 1,3,5-Triphenylbenzol bei der Zyklokondensation von Diäthylketal in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

N°	Katalysator	Katalysatormenge, Gew.-%	Lösungsmittel	Temperatur, °C	Ausbeute
1	HCl	5	Toluol	−15	33
2	HCl	5	Benzol	20	78
3	HCl	5	Benzol	60	52
4	HF	5	Benzol	20	0
5	H_2SO_4	10	Ditolylmethan	200	35
6	TSOH · H_2O	10	Ditolylmethan	200	58
7	$SOCl_2$	10	Benzol	20	75

Die hohe katalytische Wirksamkeit von HCl ist anscheinend mit seiner leichten Protonisierung in aprotischen Lösungsmitteln verbunden [5]. Es wird also verständlich, warum Fluorwasserstoff, das in aprotischen Lösungsmitteln schwach dissoziiert [6], die Ketalkondensation nicht katalysiert.

Die maximale Bildung von 1,3,5-Triphenylbenzol in Gegenwart von HCl wird bei einer Anfangskonzentration des Diäthylketals in der Lösung um ~1 Mol/l (Abb. 1) beobachtet. So ein extremer Charakter der Abhängigkeit der Triphenylbenzolausbeute von der Anfangskonzentration von Diäthylketal in Lösung ist wahrscheinlich auf den anwachsenden Anteil der Nebenreaktionen zurückzuführen, die zur Bildung anderer Kondensationsprodukte führen.

Die kinetischen Gesetzmäßigkeiten der Ketalkondensation wurden aus der sich im Laufe der Synthese bildenden Alkoholmenge ermittelt, die durch die Gas–Flüssigkeitschromatographie bestimmt wurde. Die laufende Konzentration des Diäthylketals wurde aus seiner Konversion, bezogen auf Alkohol, nach folgender Formel berechnet:

$$[X] = [C_{\mathrm{Ket}_0}] - [C_{\mathrm{Ket}_1}]$$

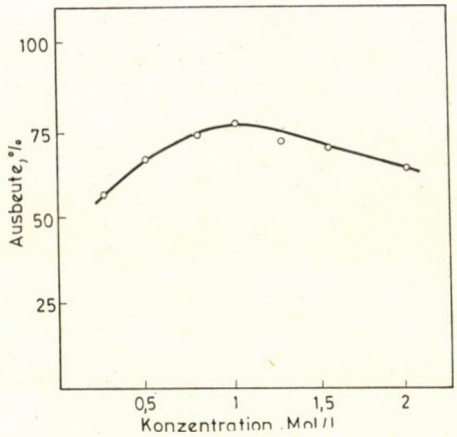


Abb. 1. Abhängigkeit der 1,3,5-Triphenylbenzol-Ausbeute von der Anfangskonzentration des Diäthylketals des Azetophenons

Die Verminderung der Konzentration des Diäthylketals wurde nach folgender Formel berechnet:

$$[C_{\mathrm{Ket}_1}] = \frac{a_{\mathrm{lauf.}}}{a_{\mathrm{max}}} [C_{\mathrm{Ket}_0}], \quad \text{wo}$$

$a_{\mathrm{lauf.}}$ = Alkoholkonzentration in der Probe, %
a_{max} = Alkoholkonzentration in der Probe bei voller Konversion von Diäthylketal, %
$[C]_{Ket_0}$ = Anfangskonzentration von Diäthylketal, Mol/l

Die Anamorphose der kinetischen Kurve (Abb. 2) für den Diäthylketalverbrauch in den Koordinaten $1/C_{\mathrm{Ket}}$ gegen die Zeit (t) stellt eine Gerade dar, was von einer Reaktion zweiter Ordnung in bezug auf Diäthylketal zeugt.

Der Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 20°C, der aus der kinetischen Gleichung zweiter Ordnung bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

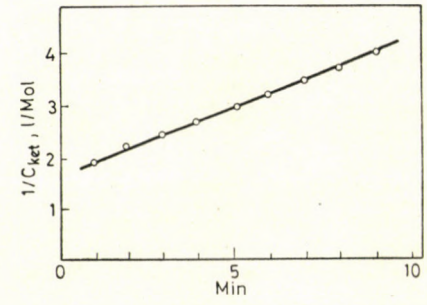


Abb. 2. Anamorphose der kinetischen Kurve des Diäthylketalverbrauchs

von Diäthylketal des Azetophenons berechnet wurde, beträgt $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ Millimol.$^{-1}$ Min^{-1}. Der konstante Wert der Reaktionsgeschwindigkeit bei veränderter Anfangskonzentration spricht auch für eine Reaktion zweiter Ordnung.

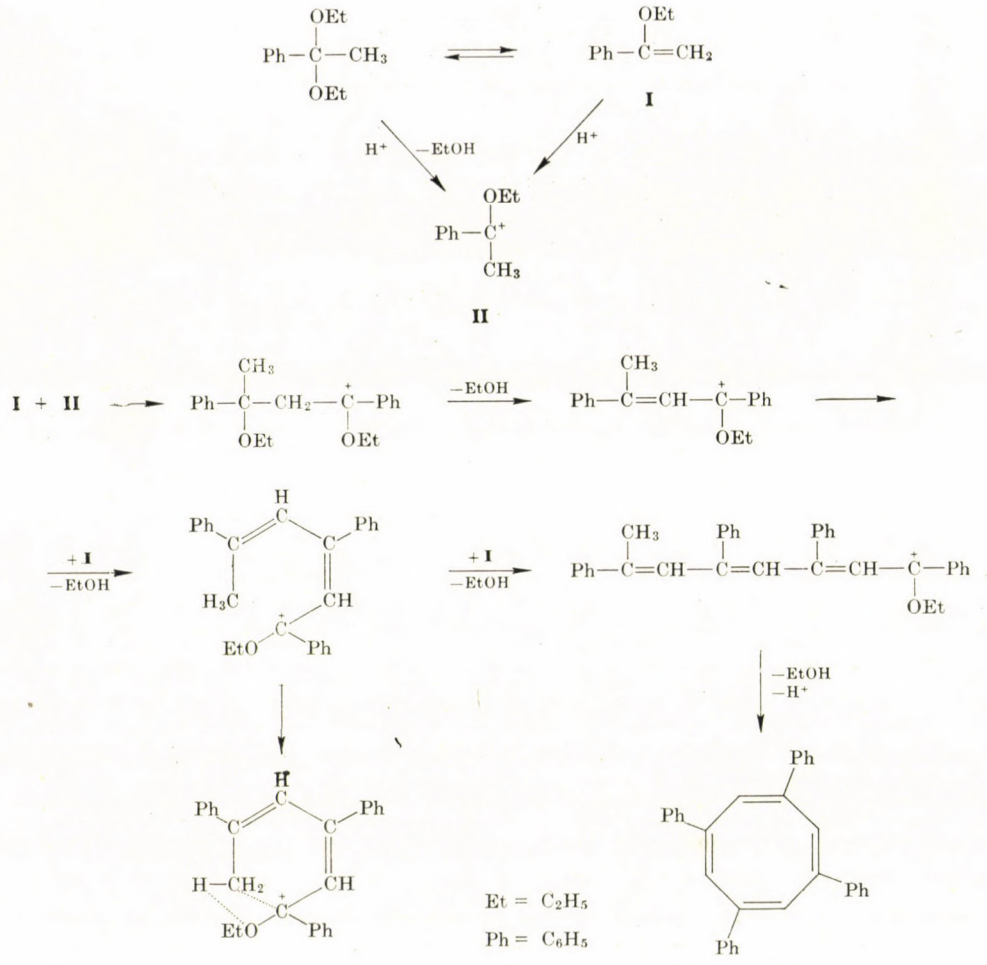
Tabelle II

Kinetik der Zyklotrimerisation des Diäthylketals des Azetophenons bei 20°C und einer Anfangskonzentration um 1,25 Mol/l

Zeit, Min	Laufende Konzentration des Diäthylketals C, Mol/l	$K = \frac{[c_1] - [c_2]}{2(t_2 - t_1) \cdot [c_1] \cdot [c_2]}$
1	0,654	
2	0,566	0,118
3	0,500	0,117
4	0,425	0,117
5	0,403	0,119
6	0,369	0,118
7	0,341	0,116
8	0,316	0,117
9	0,299	0,113
		$K_{\text{mittl.}} = 0{,}117$

Wenn man aus der zweiten Reaktionsordnung bezogen auf Diäthylketal ausgeht und die in der Literatur veröffentlichten Daten über den Mechanismus der Krotonkondensation [7] und der chemischen Eigenschaften von Diäthylketalen [8—9] berücksichtigt, so kann der Zyklotrimerisationsprozeß folgenderweise schematisiert werden: Siehee S. 285.

Es ist bekannt, daß sich an saurem Medium das Gleichgewicht unter Bildung von α-Äthoxystyrol aus dem Diäthylketal des Azetophenons einstellt [9]. Die Addition des Protons sowohl an das Diäthylketal des Azetophenons als auch an α-Äthoxystyrol ergibt das Carbkation. Die weitere Reaktion besteht im elektrophilen Angriff des Carbkations auf den Kohlenstoff der Methylengruppe des α-Äthoxystyrols, die dank dem Vorliegen des Sauerstoffs nächst der Doppelbindung des Vinyläthers polarisiert ist [10]. Intramolekulare Abspaltung des Alkohols führt zur Bildung einer durch Konjugation stabilisierten, beständigeren Form des Dimeren. Nachfolgende Addition eines weiteren Moleküls von α-Äthoxystyrol führt zu einem Trimeren, das durch die Entstehung eines intermediären Komplexes mit darauffolgendem zyklischem Elektronenübergang [11] in 1,3,5-Triphenylbenzol übergeht, oder mit dem neuen α-Äthoxystyrolmolekül unter Bildung eines Tetrameren reagiert usw.



Die Daten, die bei der Zyklotrimerisation von α-Äthoxystyrol unter denselben Bedingungen erhalten wurden, bestätigen den vorgeschlagenen Mechanismus.

Außerdem wurden mit Hilfe einer massenspektrographischen Analyse am LKB-900-Gerät neben 1,3,5-Triphenylbenzol ($m/e = 306$) noch zwei Maxima gefunden, die den molekularen Ionen mit $m/e = 408$ und 510 entsprechen (Abb. 3). Diese Werte der Massenzahlen fallen völlig zusammen mit den zwei nächsten homologen Zyklisationsprodukten des Diäthylketals des Azetophenons, Tetraphenylzyklooktatetraen und Pentaphenylzyklodecapentaen, das nach VAN TAMELEN [12] als isomeres Dihydronaphthalin existieren soll.

Die erhaltenen Angaben wurden von uns bei der Polyzyklokondensation von Diäthylketalen der Diazetylarylene ausgenutzt.

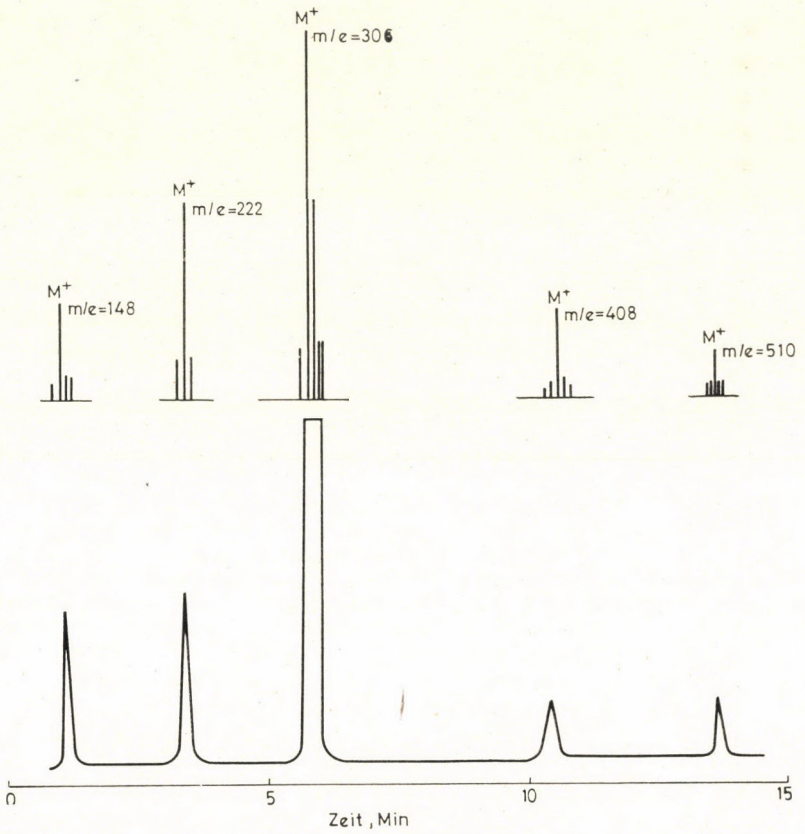
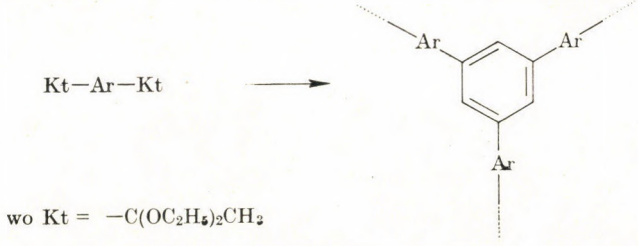


Abb. 3. Chromatographisches Diagramm und Massenspektra, die den Maxima des ersteren entsprechen

Bei der Polyzyklokondensation von Bisketalen beginnt die Verzweigung des Polymeren, die dann rasch zur Bildung eines vernetzten Produktes führt, schon in der ersten Stufe der Homopolykondensation:



Die Verzweigung des Polymeren kann durch die Blockierung eines Teiles der funktionellen Gruppen infolge ihrer Reaktion mit der monofunktionellen Verbindung verhindert werden (Abb. 4).

Die Anwendung von Bisketalen der Diazetylarylene zusammen mit Diäthylketalen des Azetophenons ermöglicht die Polyzyklokondensation und die Herstellung von Polyphenylenen. Bei äquimolekularem Verhältnis der

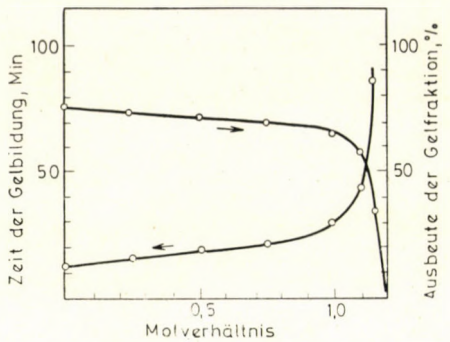


Abb. 4. Abhängigkeit der Gelbildungszeit und der Ausbeute der Gelfraktion vom Verhältnis der Diäthylketale des *p*-Diazetylbenzols und des Azetophenons

Monomeren und ähnlicher Reaktionsfähigkeit ihrer funktionellen Gruppen kann die Bildung linearer Polyphenylene nach folgendem Schema angenommen werden:

$$CH_3C(OC_2H_5)_2-Ar-C(OC_2H_5)_2CH_3 + C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH_3 \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow CH_3C(OC_2H_5)_2-\left[Ar\text{-}C_6H_5\text{-}Ar\right]_n-C(OC_2H_5)_2CH_3 \qquad \mathrm{I}$$

Die Polyzyklokondensation wurde so durchgeführt, daß in der ersten Stufe die löslichen Polyphenylene mit einem verhältnismäßig niedrigen Molekulargewicht und reaktionsfähigen Endgruppen erhalten wurden, die bei weiterer Kondensation im Laufe der Verarbeitung und Härtung ein vernetztes Polymere herstellen lassen. Die Eigenschaften der synthetisierten oligomeren Polyphenylene sind in Tabelle III angeführt.

Die Endgruppenzahl, die sich für alle synthetisierten oligomeren Polyphenylene dem Wert 2 nähert, zeugt von einer fast linearen Struktur der Makromoleküle.

Das IR-Spektrum der oligomeren Polyphenylene enthält Banden, die ihre Struktur bestätigen: die Banden bei 705 und 760 cm^{-1}, die den Deformationsschwingungen des monosubstituierten Ringes entsprechen, eine Bande bei 880 cm^{-1}, die den 1,3,5-substituierten Ring charakterisiert, Banden bei

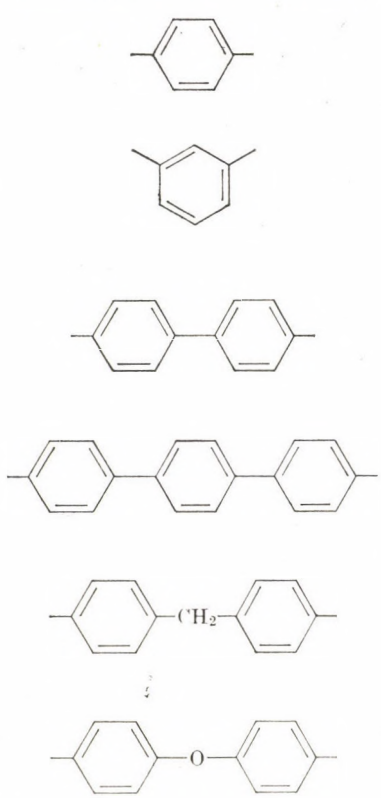
Tabelle III

Eigenschaften der oligomeren Polyphenylene auf Basis von Äthylketalen der Diazetylarylene und des Azetophenons beim Verhältnis 1 : 1

Gefunden, %		Berechnet, %*		Ebullioskopische Molekulargewichte in Chloroform	Fließtemperatur**	Endgruppenzahl nach KMR-Analyse
C	H	C	H			
91,12	5,54	91,27	5,56	—1800	150—170	1,9
90,1	5,62	91,27	5,65	4500	150—160	1,9
90,56	5,55	91,22	5,72	1400	170—180	2,1
87,8	5,58	—	—	—	170—180	—
92,33	6,08	92,83	6,34	2900	100—110	1,8
86,52	5,18	86,05	5,58	1860	100—120	1,9

* Bezogen auf Diäthylketal-Endgruppen.
** Im Plastometer bei der spezifischen Belastung von 100 kg/cm².

—Ar—
(Gleichung 1)



1030, 1070, 1120 cm^{-1}, die für Diäthylketal-Endgruppen typisch sind, sowie auch eine Bande bei 1680 cm^{-1}, die den Azetylengruppen zuzuordnen ist, die bei der Hydrolyse während der Entfernung des Katalysators entstehen können.

Die Härtung der synthetisierten Polyphenylene wurde in einer inerten Atmosphäre bei 300°C mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator durchgeführt. Es wurden unschmelzbare und unlösliche dunkelbraune Polymere gewonnen. Im IR-Spektrum der gehärteten Produkte verschwinden die Banden, die den Endgruppenschwingungen entsprechen. Dabei nimmt die Menge an 1,3,5-substituierten Benzolringen zu, weil nach der Härtung das Verhältnis der Extinktion der Absorptionsbanden bei 880 cm^{-1} und 760 cm^{-1}, die den 1,3,5-substituierten Benzolring bzw. monosubstituierten Benzolring charakterisierten, bis auf 0,3 steigt.

Gehärtete Polyphenylene sind recht wärmebeständige Produkte. Nach dynamischer TGA beginnt die intensive Zersetzung im Bereich von 430—460°C, wobei beim Erhitzen bis auf 900°C der Gewichtsverlust nicht höher als 15—18% beträgt. Intensive Zersetzung des gehärteten Polyphenylens auf der Basis von Diäthylketal des *p*-Diazetylbenzols erfolgt in der Luft bei 400°C (Abb. 5).

Die Bestimmung der Wärmebeständigkeit wurde am Plastometer bei einer spezifischen Belastung von 200 kg/cm^2 vorgenommen, wobei die Polymeren keine Deformation bis zum Zersetzungspunkt zeigten.

Man kann also sehen, daß durch die Anwendung der Polyzyklokondensationsreaktion von Diäthylketalen der Diazetylarylene wärmebeständige

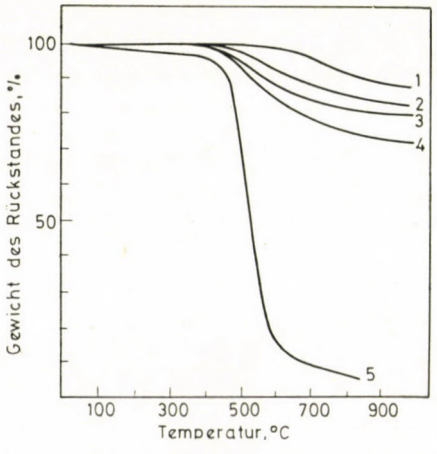


Abb. 5. Dynamische TGA gehärteter Polyphenylene in inerter Atmosphäre (1—4) und in Luft (5):

1,5 — auf der Basis von *p*-Diazetylbenzol
2 — auf der Basis von 4,4′-Diazetyldiphenyl
3 — auf der Basis von 4,4′-Diazetyldiphenyloxyd
4 — auf der Basis von 4,4′-Diacetyldiphenylmethan

Polymere des Polyphenylen-Typs auf eine sehr einfache und geeignete Weise synthetisiert werden können.

*

Die Autoren dieser Arbeit möchten hiermit Prof. W. W. KORSCHAK für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse für diese Arbeit, sowie B. W. ROSYNOW für die Durchführung der massenspektrographischen Analyse und Frau M. W. SCHYSCHKINN für die infrarotspektroskopischen Daten ihren herzlichen Dank aussprechen. Die Autoren danken auch Frau G. L. LAPENKOWA und Frau E. F. ORLOWA für die Übersetzung dieser Arbeit ins Deutsche, und Dr. H. RAUBACH für die Durchsicht der Übersetzung.

LITERATUR

[1] RIED, W., FREITAG, D.: Angew. Chem., **7**, 835 (1968)
[2] NOREN, G. K., STILLE, L. K.: J. Pol. Sci. **D5**, 285 (1971)
[3] SPEIGHT, J. G., KOVACIC, P., KOCH, F. W.: J. Macromol. Chem. **C5**, 295 (1971)
[4] WIRTH, H. O., KERN, W., SCHMITZ, E.: Macromol. Chem. **68**, 69 (1963)
[5] MAYO, F., WALLING, C.: Chem. Rev. **27**, 351 (1940)
[6] ROSHKOV, I. N., KNUNJANZ, I. L.: DAN SSSR, **199**, 614 (1971)
[7] LYLY, R. E., DEWITT, E. J., NICHOLS, N. M., CLELAND, W.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5959 (1953)
[8] CLAISEN, L.: Ber. **31**, 1020 (1898)
[9] SCHOSTAKOWSKII, M. F., BERSTEIN, N. A.: ShOKh, **16**, 977 (1964)
[10] SCHOSTAKOWSKII, M. F.: Vinyläther, Isd. An. SSSR, M., 1952
[11] JUFIT, S. S., KUTSCHEROV, V. F.: Isv. AN SSSR, 1961, S. 2183
[12] VAN TAMELEN, E. E., BURKOTH, I. L.: J. Am. Soc. **89**, 151 (1967)

M. M. TEPLYAKOW
V. P. TSCHEBOTARJOW
Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, UdSSR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 291—297 (1974)

UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER POLYKONDENSATION UND DES ABLAUFES VON ZERFALLSREAKTIONEN VON POLYKONDENSATEN MITTELS GEKOPPELTER THERMOGRAVIMETRIE-MASSENSPEKTROSKOPIE*

T. SZÉKELY und F. TILL

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für Anorganische Chemie, Budapest)

Eingegangen am 18. Juni 1973

In der vorliegenden Arbeit wird mit der von uns früher vorgeschlagenen DDTG-Methode eine aus zwei kompetitiven Teilreaktionen bestehende Reaktion beschrieben. Dazu haben wir eine neue, sog. »Simultanitätsfunktion« (S) angewendet:

$$S = \frac{1}{1+\mu},$$

wo μ die relative Geschwindigkeit der beiden parallelen Reaktionen bedeutet:

$$\mu = \frac{v_2}{v_1}$$

Wenn wir im weiteren auch die zwei, bei der DDTG-Methode eingeführten Variablen anwenden:

$$I \equiv \frac{(d^2w)dT^2}{(dw/dT)} \cdot T^2; \quad K \equiv \frac{(dw/dT)}{w} \cdot T^2$$

wo durch w der für die Reaktion noch zur Verfügung stehende Gewichtsanteil symbolisiert wird, ist die folgende Gleichung für die aus zwei parallelen Reaktionen bestehende komplexe (kompetitive) Reaktion gültig:

$$I = n_2 K - \Delta n \cdot S \cdot K + \frac{E_2}{R} - S\frac{\Delta E}{R}$$

Hier bedeuten die Δ-Zeichen die auf die beiden Reaktionen bezogenen Differenzen der betreffenden Parameter. Die I und K Größen können aus den thermogravimetrischen Meßergebnissen auf bekannte Weise berechnet werden. Für die experimentelle Bestimmung der S-Funktion hingegen ist aber ein mit der Thermowaage gekoppelter Massenspektrometer geeignet, wenn man für beide Teilreaktionen mindestens eine solche Schlüsselkomponente findet, die für die Geschwindigkeit dieser Reaktion maßgebend ist.

Bekanntlich können Reaktionen in der kondensierten Phase in den einfachsten Fällen verhältnismäßig leicht beschrieben werden, indem man eine Größe findet, die als Reaktionskoordinate aufgefaßt werden kann, also von der Konversion durch eine eindeutige Funktion abhängig ist. In den meisten solchen Fällen ist die Konzentration für diesen Zweck ungeeignet entweder

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

darum, weil man in festen oder in geschmolzenen Systemen keine maßgebende Konzentration findet oder deswegen, weil man auch in den Fällen, in denen wirklich eine Komponente und deren Konzentration den chemischen Vorgang steuert, sich nicht in der Lage befindet, daß dieselbe experimentell bestimmt werden könnte. Es sind bei den Reaktionen, die unter Bildung von flüchtigen Produkten ablaufen, leicht zugängliche und einfach bestimmbare Größen anwendbar. Von diesen seien hier zwei erwähnt: das Gewicht der Probe und die stationäre Konzentration oder der Partialdruck von einem oder dem anderen flüchtigen Reaktionsprodukt in der Gasphase. Die Gewichtsveränderung ist im allgemeinen tatsächlich für den Ablauf und auf die Kinetik der Bruttoreaktion charakteristisch, da das Gewicht der Probe mit der Konversion in unmittelbarem Zusammenhang steht. Demgemäß kann der noch für die Reaktion zur Verfügung stehende Gewichtsanteil (w) als Reaktionskoordinate angewendet und eine einfache Reaktion nach Gl. (1) beschrieben werden:

$$-dw/dt = kw^n = A^{e^{-E/RT}} w^n \tag{1}$$

Mit einer präzisen und empfindlichen Thermowaage ist man imstande das Gewicht, also die Konversion direkt zu bestimmen. Daraus kann die Reaktionsgeschwindigkeit, also deren erste Ableitung vorzugsweise mit statistischen-mathematischen Mitteln erhalten werden.

Wendet man die dynamische (also mit einem linearen Aufheizprogramm durchgeführte) Thermogravimetrie an, sind mit einem einzigen Experiment auch die Aktivierungsenergie (E) und der präexponentielle Faktor (A) zu erhalten, was nicht nur wegen der raschen Arbeitsweise vorteilhaft ist, sondern auch deswegen, weil man auf diese Weise eine viel größere Genauigkeit erreichen kann.

Eine in Prinzip zu demselben Zweck geeignete Methode wurde von McNeill [1] vorgeschlagen. Diese sog. TVA (Thermal Volatilization Analysis)-Methode beruht auf der Bestimmung des stationären Druckes über der in der Reaktion befindlichen Probe. Die mit der Bildung von gasförmigen Produkten ablaufende Reaktion verursacht nämlich einen stationären Druck, der der Bildungsgeschwindigkeit des Gases proportional ist, falls man eine konstante Absauggeschwindigkeit im Reaktionsgefäß sichern kann. Ohne hier auf die meßtechnischen Schwierigkeiten im einzelnen einzugehen, ist es in bezug auf die Probleme der Druckmessung, der Sicherung des stationären Zustandes usw. leicht einzusehen, daß diese Methode nur bei isothermen Verhältnissen und aus einer einzigen Komponente bestehenden Gasphase als quantitativ betrachtet werden kann. Die durch das Experiment bestimmbare Größe ist tatsächlich eine differentielle, mit der Reaktionsgeschwindigkeit also in unmittelbarem Zusammenhang stehende Größe, die durch Integration eine der Konversion proportionale Größe liefert. Ohne Zweifel ist diese Integration viel

einfacher als das Differenzieren, das bei der Thermogravimetrie und bei allen anderen Methoden die Integralfunktion liefert. Trotzdem sind die Möglichkeiten der TVA schon bei den einfachsten Reaktionen sehr beschränkt, und bei komplexen Reaktionen ist die Methode vollständig irreführend, da sich hier auch die Zusammensetzung des Gases während der Reaktion ändert.

Für die einfachen, also mit der Gl. (1) beschreibbaren Reaktionen haben wir schon in früheren Arbeiten ein sehr genaues Auswertungsverfahren, die sog. DDTG-Methode vorgeschlagen [2], die den Vorteil hat, daß man keinerlei willkürliche Voraussetzungen machen muß und trotzdem mit einer Messung und einer einzigen Probe alle drei kinetischen Parameter bestimmt werden können. Wir definierten dazu die folgenden Größen:

$$I \equiv \frac{d^2 w/dT^2}{dw/dT} T^2$$

und

$$K \equiv \frac{dw/dT}{w} T^2 \tag{2}$$

Eine einfache Reaktion kann dann mit der einfachen linearen Gl. (3) beschrieben werden:

$$I = Kn + \frac{E}{R} . \tag{3}$$

Falls die Gl. (3) gültig ist, wenn also eine gute Linearität zwischen I und K besteht, dann sind n und E unmittelbar zu erhalten und dann bekommen wir mit Anwendung von Gl. (1) auch einen Wert für A.

Wird aber in dem $I-K$-Koordinatensystem keine gerade Linie, sondern eine davon systematisch abweichende Kurve erhalten, so ist Gl. (1) und natürlich auch Gl. (3) für die Beschreibung ungültig, was mit anderen Worten bedeutet, daß die Reaktion keinen einfachen, sondern einen komplexen Charakter besitzt.

Es gibt natürlich viele Kondensations- und Degradationsreaktionen, die einen so komplizierten Ablauf besitzen, daß sie kinetisch unbehandelbar sind. Das ist immer der Fall, wenn wir zu große Proben, Mehrkomponentengemische oder sehr stark vernetzte Polymere untersuchen. Es bleiben aber trotzdem sehr viele wichtige Stoffe, die mit bekannten, komplexen Schemen in Übereinstimmung gebracht werden können.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit dieser Problematik und in der vorliegenden Arbeit möchten wir über eine Lösungsmöglichkeit von kompetitiven Reaktionen berichten.

In der Polymerchemie kommt es oft vor, daß entweder zwei einfache Kondensationsvorgänge oder eine Kondensationsreaktion und die thermische

Degradation parallel läuft. Es kann natürlich auch vorkommen, daß die Degradation an sich schon eine kompetitive Natur besitzt. Besonders Heteropolymere und Blockpolymere sind eigen zu diesem Ablauf. Einerseits aus praktischen Gründen, anderseits im Interesse einer eventuellen Erweiterung der DDTG-Methode schien es uns interessant zu versuchen, kompetitive Reaktionen mit zwei einfachen, parallelen Teilreaktionen zu beschreiben.

Ähnliche Reaktionen können mit der Gl. (4) beschrieben werden:

$$-\frac{dx}{dt} = A_1 e^{-E_1/RT} x_1^{n_1} + A_2 e^{-E_2/RT} x_2^{n_2} \tag{4}$$

wo x die Reaktionskoordinate für die Bruttoreaktion und x_1 sowie x_2 für die beiden Teilreaktionen bedeuten. Wird die schon vorher angewendete Annahme, daß die Gewichtsanteile den Reaktionskoordinaten proportional sind, in Betracht genommen, kann Gl. (4) für den thermogravimetrischen Fall umgeschrieben werden:

$$-\frac{dw}{dT} = \frac{A_1}{B} e^{-E_1/RT} w^{n_1} + \frac{A_2}{B} e^{-E_2/RT} w^{n_2} = \left(\frac{dw}{dT}\right)_1 + \left(\frac{dw}{dT}\right)_2 \tag{5}$$

wo $B = dT/dt$ das konstante Aufheizprogramm bedeutet. Bildet man nun die zweite Ableitung, so gelangt man zur Gl. (6):

$$\frac{d^2 w}{dT^2} = \left(\frac{dw}{dT}\right)_1 \left(\frac{E_1}{RT^2} + w n_1 \frac{1}{dw/dT}\right) + \left(\frac{dw}{dT}\right)_2 \cdot \left(\frac{E_2}{RT^2} + w \cdot n_2 \frac{1}{dw/dT}\right) \tag{6}$$

Werden die Definitionsgleichungen von Gl. (2) unverändert auf die Bruttoreaktion bezogen (also für die thermogravimetrisch unmittelbar bestimmbare Größen), so brauchen wir nur noch eine neue Funktion, die Simultanitätsfunktion (S) einzuführen, um Gl. (6) auf eine einfache Form bringen zu können. Soll $S(w, T)$ durch Gl. (7) definiert werden:

$$S(w, T) \equiv \frac{1}{1 + \mu} \tag{7}$$

wo μ das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen bedeutet:

$$\mu \equiv \frac{v_2}{v_1} = \frac{dx_1/dT}{dx_2/dT} = \frac{(dw/dT)_1}{(dw/dT)_2} \tag{8}$$

Führt man nun diese Größen in Gl. (6) ein, so erhält man Gl. (9):

$$I = n_2 K - \Delta n \, SK + \frac{E_2}{R} - S\frac{\Delta E}{R} \tag{9}$$

wo $\Delta n = n_2 - n_1$ und $\Delta E = E_2 - E_1$ bedeuten.

Da $0 \leq u \leq \infty$ und $0 \leq S \leq 1$ ist, kann die Kompetitivität (Simultanität) ganz einfach charakterisiert werden. $S = 0$ entspricht dem Fall, wo praktisch die erste, $S = 1$ wo die zweite keine wesentliche Rolle spielt. Der Wert $S = 1/2$ entspricht dem Fall, in welchem die zwei Teilreaktionen dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Wenn also S die extremen Werte 0 oder 1 besitzt, wird Gl. (9) in die einfache Gl. (3) überführt. Wo aber S den Wert 0,5 besitzt, vereinfacht sich Gl. (9) auf Gl. (10):

$$I = K\bar{n} + \frac{\bar{E}}{R} \tag{10}$$

wo $\bar{n}$ und $\bar{E}$ die arithmetischen Mittel der Größen bedeuten.

Wie ersichtlich, ist die S-Funktion sehr anschaulich und die Gl. (9) ist für die Bestimmung von kinetischen Parametern der Teilreaktionen gut geeignet. Es taucht aber die Frage auf, wie diese Funktion aufgrund von experimentellen Ergebnissen erhalten werden kann? Die Thermogravimetrie allein ist dazu selbstverständlich unzureichend, da sie keine Informationen über die Teilreaktionen liefern kann. Um also die S-Funktion zu erhalten, müssen noch andere Meßmethoden angewendet werden.

In den letzten Jahren ist eine Neuentwicklung der TVA bekannt geworden, die sog. MTA (Mass-spectroscopic Thermal Analysis) [3]. Bei dieser Methode bestimmt man ebenfalls Stationärdrucke, aber mit einem Massenspektrometer. Die Massenspektren können auch vielmals wiederholt in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur, also für kinetische Zwecke geeignet aufgenommen werden, damit sind nun schon auch solche Teilreaktionen meßbar, die ein eindeutig charakteristisches Produkt liefern, das mit dem Massenspektrometer bestimmbar ist. Da die Intensität des massenspektrometrischen Signals allein von der Anzahl der Moleküle abhängig ist, kann die Methode auch für die anisotherme Arbeitsweise angewendet werden. Es stört natürlich im allgemeinen auch die Veränderung der Konzentrationsverhältnisse nicht, damit wurden also einerseits alle Nachteile der TVA abgewendet, andererseits erhält man eine sehr wichtige, zusätzliche Information, nämlich mit der Änderung eines Peaks kann im günstigen Fall die Geschwindigkeit einer Teilreaktion selbständig bestimmt werden.

Von den geschilderten Vorteilen ausgehend schien uns die massenspektroskopische thermische Analyse für die Bestimmung der S-Funktion vorteilhaft

zu sein. An sich könnte prinzipiell die MTA allein alle nötigen Informationen liefern, da man die Gesamtkonversion auch durch Integration nach der Zeit (oder Temperatur) und für alle Molekülarten durchführen könnte, wüßte man die Rekursionsformeln, die von den Teilreaktionen (und massenspektrometrischen Teilempfindlichkeiten) zu den Bruttogrößen führen. Dies scheint aber sogar mit hochleistungsfähigen Massenspektrometern kaum realisierbar zu sein. Außerdem würde dies aber einen ungeheuer großen Aufwand an Kalibrationsarbeit verursachen. Am einfachsten und vorteilhaftesten schien es also, einen Massenspektrometer mit einer Thermowaage zu koppeln, um alle Informationen gleichzeitig erhalten zu können. Vorausgesetzt, daß für jede Teilreaktion ein flüchtiges Produkt eindeutig kennzeichnend ist, und ferner, daß dies ein Molekülion liefert, welches im Massenspektrometer bei einer bestimmten Massenzahl eine mit der in der Gasphase herrschenden Konzentration proportionale Intensität verursacht, kann dieselbe die momentane spezifische Geschwindigkeit repräsentieren. Um aber davon zu der S-Funktion kommen zu können, müssen diese beobachteten Intensitätsfunktionen auf die Einheit normiert werden. D. h. für die i-te Reaktion gibt

$$\frac{I_i}{[I_i]} = -\frac{dx_i}{dt} = v_i \tag{11}$$

wo I_i die auf eine der Reaktionen charakteristische Intensität und $[I_i]$ seinen Integralwert für die ganze Reaktion bedeuten. Bei einer Temperatur T ist

$$\mu_T = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)_T = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)_T \cdot \frac{[I]_2}{[I]_1} = (I_{\text{rel}})_T Z, \tag{12}$$

wo natürlich Z einen für die ganze Reaktion konstanten Wert bedeutet. Es ist also

$$S(T, w) = \frac{1}{1 + (I_{\text{rel}})_T \cdot Z}. \tag{13}$$

Zum Schluß möchten wir noch einige meßtechnische, aber auch theoretisch sehr wichtige Einzelheiten erwähnen.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist unser Hauptanspruch bei der Bestimmung der S-Funktion, daß die relativen Intensitäten nur von dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig sein sollen, sich aber einerseits von prozeduralen Verhältnissen, andererseits von der Qualität des untersuchten Stoffes als unabhängig erweisen. Diese Bedingungen sind ziemlich streng und ein Gerät, welches ihnen entspricht, muß sehr sorgfältig konstruiert werden. Die Leitungen zwischen der Probe und dem Massenspektrometer dürfen nicht schmal, lang und zu kalt sein. Wir wendeten Leitungen mit

einem Durchmesser von 40 mm an, und sie wurden ständig auf 200—250°C geheizt. Es dürfen sich keine fraktionierenden Einengungen in dieser Leitung befinden. Die Pumpgeschwindigkeit des Pumpstandes muß hoch genug sein, um auch in der Phase der Reaktion stabil zu bleiben, wenn sich verhältnismäßig viele gasförmige Produkte bilden.

Zum Schluß möchten wir aber den wichtigsten Punkt erwähnen: Üblicherweise wird in den MTA-Systemen das Hochvakuum mit einer Diffusionspumpe hergestellt. Bekanntlich ist aber die Pumpgeschwindigkeit solcher Pumpen von dem Molekulargewicht stark abhängig. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß eine Fraktionierung durch die Pumpe selbst entsteht. Die somit bestimmten Partialdrucke sind dann nicht nur von den Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch von der Qualität weitgehend abhängig. Dies ermöglicht gar keine Aussage über die wirklichen Konzentrationsverhältnisse der sich bildenden Stoffe. Um diese Probleme zu vermeiden, ist nur eine Turbomolekularpumpe für die vorgeschlagene Meßmethode geeignet, die eine von dem Molekulargewicht in einem breiten Bereich praktisch unabhängige Pumpgeschwindigkeit besitzt.

Natürlich liefert ein gekoppeltes Thermowaage-Massenspektrometersystem auch in solchen Fällen sehr wertvolle Informationen, wo eine genaue kinetische Behandlung wegen der Kompliziertheit nicht ermöglicht ist.

LITERATUR

[1] McNeill, I. C.: J. Polym. Sci. *A1.* **4,** 2479 (1966).
[2] Székely, T.: Chim. Ind. Gen. Chim. **104,** 905 (1971)
Lengyel, B., Székely, T.: Monatshefte für Chem. **103,** 24 (1972)
[3] Friedmann, H. L.: J. Macromol. Sci. (Chem.) **A1** 57 (1967)
Schulman, G. P., Lochte, H. W.: J. Macromol. Sci. (Chem). **A2,** 411 (1968)

T. Székely
F. Till

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für Anorganische Chemie. 1083 Budapest, Múzeum krt. 6—8. Ungarn.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 299—305 (1974)

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET DER SYNTHESE UND TECHNOLOGIE AROMATISCHER POLYESTER MIT KONDENSIERTEN NAPHTHYLSYSTEMEN IN DER HAUPTKETTE*

Z. JEDLINSKI

(Institut für Polymere der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Zabrze, Polen)

Eingegangen am 18. Juni 1973

Die physikalischen Eigenschaften, hauptsächlich das thermische Verhalten der aus Dihydroxydinaphthylen und *Ortho-*, Iso- und Terephthalsäurechloriden gebildeten Polyester wurde untersucht. Symmetrisch gebaute Polyester zeigen hohe thermische Beständigkeit. 25 neue Kopolyester mit superaromatischer Struktur wurden vom Gesichtspunkte des thermischen Verhaltens geprüft. Die aus ihnen hergestellten Folien erwiesen sich als hochwertige Isolierstoffe. Ferner wurden Polyesterimide synthetisiert, von denen einige gute thermische Beständigkeit zeigten.

Um die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der aromatischen bzw. aromatisch-aliphatischen Polymere von ihrer Struktur zu untersuchen, wurden Polyester als Untersuchungsobjekte gewählt. Besonders interessierte uns hierbei die Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von der Struktur der einzelnen Mere in der Polymerkette, die Isomerie der Monomere, wie auch die Verteilung in der Kette.

Aufgrund des allgemein beschriebenen Prinzips der Erhöhung der thermischen Beständigkeit mit der Zunahme der Zahl von aromatischen Einheiten in der Polymerkette wurden für Modelluntersuchungen Dihydroxydinaphthyle mit folgender Struktur gewählt: Siehe S. 300.

Solche Verbindungen wurden bisher in der Synthese von Polyestern nicht verwendet. Unter Anwendung von *Ortho-*, Iso- und Terephthalsäurechloriden als Säurekomponenten wurde eine Reihe neuer Polymere erhalten.

Zur Synthese solcher Polymere wurde die Kondensation in inhomogenen Systemen an der Phasengrenze bzw. die Kondensation in einem Lösungsmittel bei hoher und tiefer Temperatur durchgeführt.

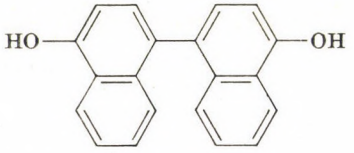
Es hat sich hierbei erwiesen, daß nicht nur die strukturellen Parameter der einzelnen Mere und der ganzen Polymerkette die Eigenschaften eines Polymeren bestimmen, sondern auch die angewendete Polyreaktionsmethode, da ja diese letztere von ausschlaggebender Bedeutung für das Molekulargewicht und die Molekulargewichtverteilung ist.

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April 1973).

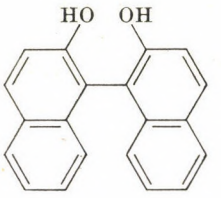
Anhand von Modellsynthesen von 15 Homopolyestern konnte gezeigt werden, daß eine gewisse allgemeine Regelmäßigkeit in der Abhängigkeit zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften des Polymeren auftritt.

Nach dieser Regelmäßigkeit wird eine hohe thermische und chemische Beständigkeit als Folge des symmetrischen Aufbaus der Polyesterkette beobachtet.

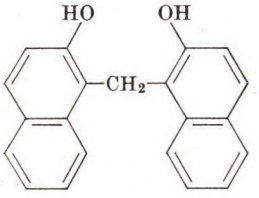
Die besten Resultate und die größte Thermostabilität wurden dann erreicht, wenn zur Synthese Monomere mit symmetrisch gelagerten Substituen-



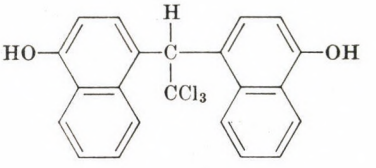
I 4,4′-Dihydroxydinaphthyl-1,1



II 2,2′-Dihydroxydinaphthyl-1,1′



III 2,2′-Dihydroxynaphthyl-1,1′-methan



IV 1,1′-Di(4-hydroxynaphthyl)-2,2,2-trichloräthan

ten gewählt wurden. So weist z. B. der aus 4,4′-Dihydroxydinaphthyl-1,1′ erhaltene Polyester im Vergleich mit dem aus dem 2,2′-Dihydroxydinaphthyl-1,1′ (die Hydroxylgruppen in *ortho*-Position) erhaltenen Polyester wesentlich bessere thermische Eigenschaften auf.

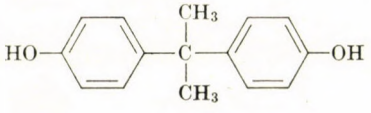
Einen ähnlichen Einfluß auf die thermischen Eigenschaften der Polyester weist auch die Struktur der Säurekomponente auf.

Polyester aus Terephthalsäure haben bessere thermische Eigenschaften als die Polyester aus Iso- und *Ortho*phthalsäure. Das Auftreten von Brücken zwischen den einzelnen Ringen, z. B. der Methylenbrücke im Dihydroxydinaphthylmethan, vermindert die Steifheit der Polymerkette, und somit ist auch die Schmelztemperatur des Polyesters niedriger.

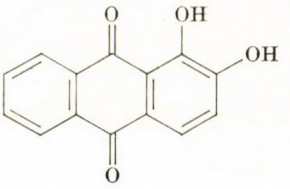
Mit der Zunahme der Thermostabilität vermindert sich die Löslichkeit wie auch die Verarbeitungsmöglichkeit des Polyesters zu nutzbaren Kunststoffen.

Um möglichst gute Verarbeitungseigenschaften der aromatischen Polyester zu erzielen, wurde eine Reihe von Kopolyestern synthetisiert und untersucht.

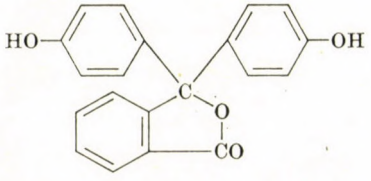
Da der Homopolyester aus 4,4′-Dihydroxydinaphthyl-1,1′ und Terephthalsäure vorteilhafte thermische Eigenschaften aufweist, aber schwierig zu verarbeiten ist, wurde eine Reihe von anderen Bisphenolen zur Synthese von Mischpolykondensaten verwendet.



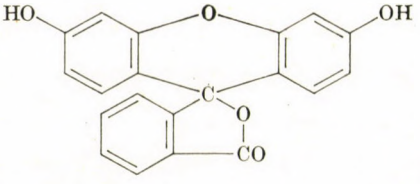
1. 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan



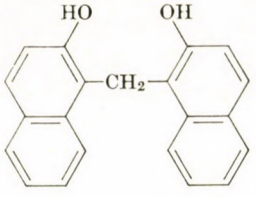
2. Alizarin(1,2-Dihydroxyantrachinon)



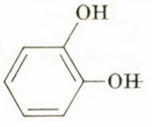
3. Phenolphthalein



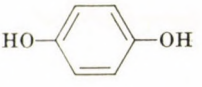
4. Fluoreszein



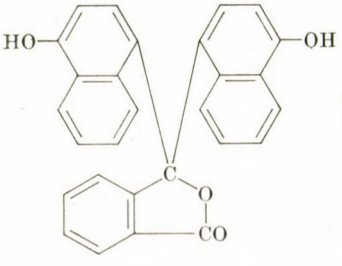
5. 2,2′-Dihydroxydinaphthyl-1,1-methan



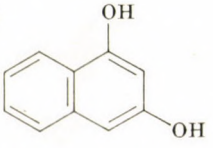
6. Resorcin



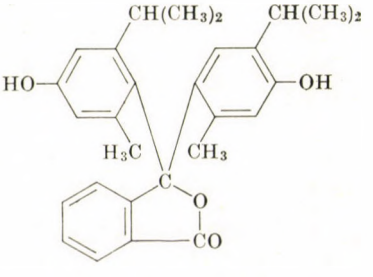
7. Hydrochinon



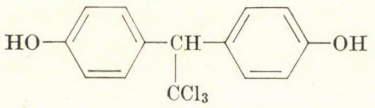
8. Naphtophthalein



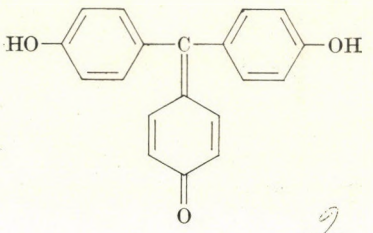
9. Naphtoresorcin



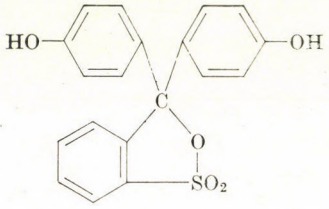
10. Thymolphthalein



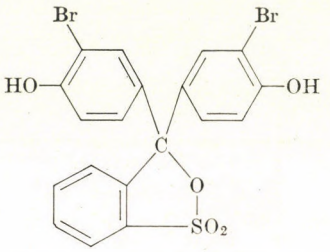
11. 1,1-Di(4-hydroxyphenyl)2,2,2,-trichloräthan



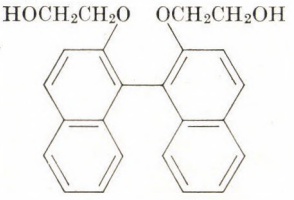
12. Aurin



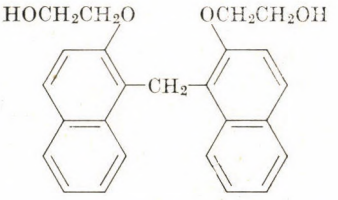
13. Phenolsulphophthalein



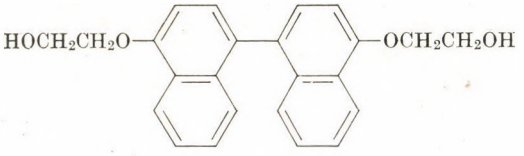
14. Dibromophenolsulphophthalein



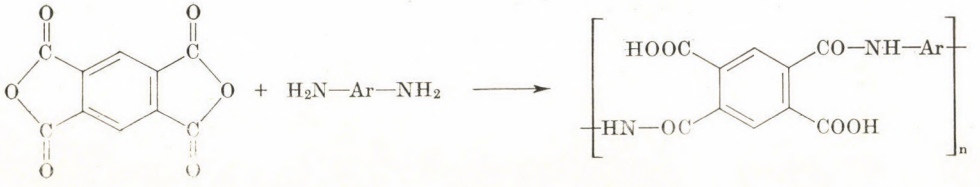
15. 2,2-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1′



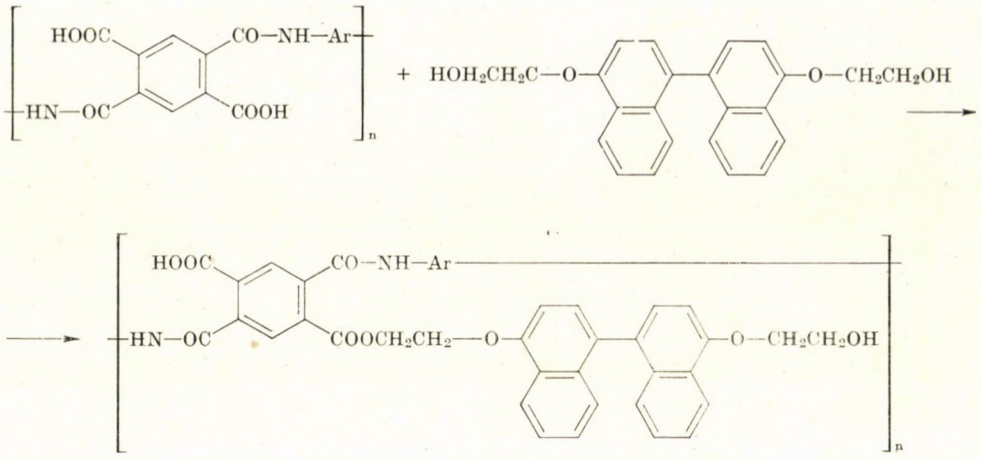
16. Di-[2-(2-hydroxyäthoxy)naphthyl]-
-methan



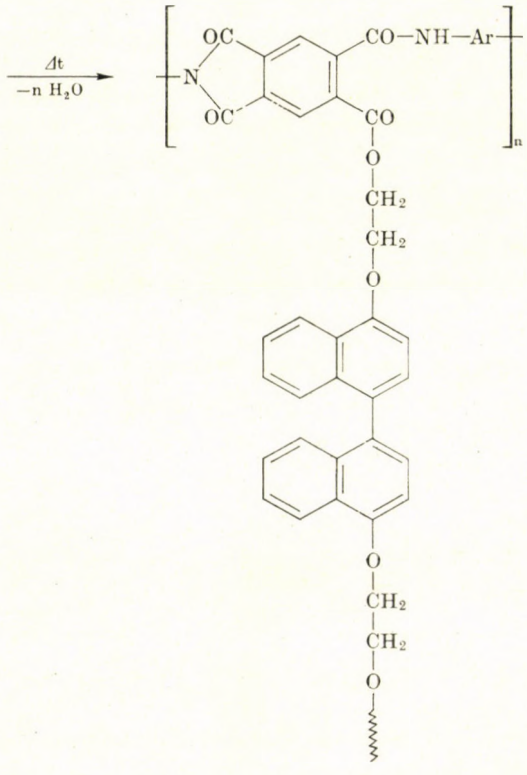
17. 4,4′-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1′



Der erste Schritt der Polykondensationsreaktion



Der zweite Schritt der Polykondensationsreaktion



Der dritte Schritt der Polykondensationsreaktion

Aus diesen Bisphenolen wurde eine Reihe von Terephthal-Kopolyestern entwickelt, in denen das Molverhältnis zwischen 4,4′-Dihydroxydinaphthyl-1,1′ und dem zweiten Bisphenol 1 : 1 betrug.

Die Untersuchungen der thermischen Beständigkeit der Kopolyester wurden bei isothermischen Bedingungen und bei steigender Temperatur unter Anwendung der thermischen Differentialanalyse und der Thermogravimetrie durchgeführt.

Die Verteilung der einzelnen Bisphenole in der Kette müßte auch einen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymeren haben.

Es ergeben sich nämlich verschiedene theoretische Möglichkeiten des Kettenaufbaus, nämlich Blockanordnung, alternierende Anordnung oder statistische Anordnung. Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Modellsubstanzen synthetisiert (Triaden).

Aufgrund der Kernresonanzuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Blockanordnung in der Kette unwahrscheinlich und eine statistische oder alternierende Anordnung anzunehmen ist.

Die Modelluntersuchungen und durchgeführten Synthesen von 25 neuen, bisher noch nicht beschriebenen Kopolyestern mit superaromatischer Struktur, gaben die Anregung zur Auswertung ihrer Ergebnisse in der Praxis und es wurden die optimalen Parameter für Synthese und Verarbeitung zu Folien von einigen Polyestern ermittelt. Die technologischen Untersuchungen wurden im Laboratorium oder im halbtechnischen Maßstab durchgeführt.

Die elektrischen Eigenschaften von Folien aus aromatischen Kopolyestern ändern sich nur wenig infolge des Alterns und der Temperatursteigerung, so daß diese Folien als hochwertige elektrische Isolationsstoffe angesehen werden können.

Der zweite Untersuchungsgegenstand der Abhängigkeit zwischen Struktur und thermischen Eigenschaften waren die Polyesterimide.

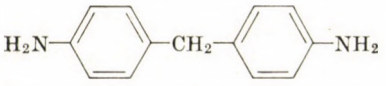
Es wurde die Synthese von Polyesterimiden untersucht, die in der Seitenkette des Polymeren kondensierte Naphthalenringe besitzen. Die Reaktion dieser Polyesterimide verläuft nach folgendem Schema: Siehe S. 302 und 303.

Die erste Stufe der Synthese beruht auf der Herstellung von Polyamidsäure durch die Reaktion von aromatischen Aminen und Piromelit-Anhydrid.

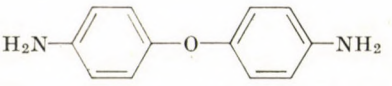
Die nächste Stufe ist eine Veresterung eines Teiles der freien Karboxylgruppen.

Die so erhaltene Polyesteramidsäure wird entweder thermisch oder auch chemisch imidisiert, bis ein thermisch widerstandsfähiges unlösliches Polyesterimid erhalten wird.

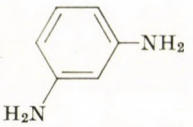
Es wurde die Abhängigkeit zwischen der Struktur des zur Synthese verwendeten Diamins und der Eigenschaften des Polymeren ermittelt, wobei in den Modelluntersuchungen folgende Amine zur Verwendung gelangten:



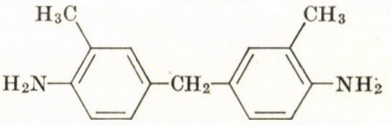
4,4′-Diaminphenylmethan



4,4′-Diaminodiphenyläther



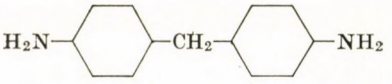
m-Phenyldiamin



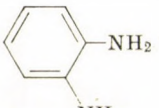
3,3′-Dimethyl-4,4′-diaminphenylmethan



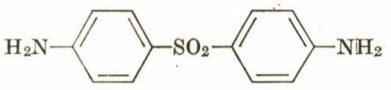
p-Phenyldiamin



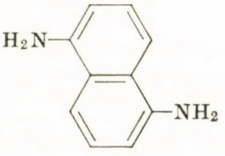
4,4′-Diamindizyklohexylmethan



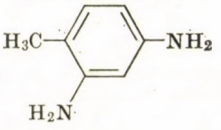
o-Phenyldiamin



4,4′-Diamindiphenyl Sulfon



1,5-Diaminnaphthalen



2,4-Diamintoluol

Einige der auf diese Weise erhaltenen Polyesterimide weisen äußerst gute thermische Beständigkeit auf, die von der Struktur des verwendeten Amins abhängig ist.

Außerdem haben Folien aus Polyesterimiden sehr gute mechanische und dielektrische Eigenschaften, welche sich selbst bei erhöhter Temperatur nur wenig verändern.

Z. JEDLINSKI; Institut für Polymere der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Zabrze, Polen.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 307—321 (1974)

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR KLÄRUNG DES MECHANISMUS DER KATIONISCHEN POLY-ε-KAPROAMID-BILDUNG*

I. Rusznák,* Gy. Bertalan,* P. Anna,* Gy. Galambos,** J. Kőrösi***

(Technische Universität, Budapest*
*** Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ung. Akad. d. Wiss.*
**** Institut für Arzneimittelforschung, Budapest)*

Eingegangen am 4. Juli 1973

Gemäß dem vorgeschlagenen Mechanismus geht dem Kettenwachstum in der kationischen Laktampolymerisation ein Protonenübergang voraus, der zu einem vorangehenden Gleichgewicht führt. Auf die acylierende Wirkung des protonierten Laktams entsteht eine Additionsverbindung, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen durch Umlagerung zu Kettenwachstum oder durch Wasserabspaltung zur Amidinbildung führt. Mit Hilfe dieses Mechanismus können die bisher unerklärten Erscheinungen der mit verschiedenen Initiatortypen ausgelösten Polymerisation gut erklärt werden.

1. Einleitung

Über das Thema der kationischen Laktampolymerisation sind schon zahlreiche Mitteilungen erschienen, der Bildungsmechanismus kann jedoch nicht als eindeutig geklärt betrachtet werden. Die meisten Probleme ergaben sich bis jetzt aus den ähnlichen, voneinander jedoch abweichenden Initiierungsreaktionen. Die Polymerisation kann auf folgende Weise durchgeführt werden:

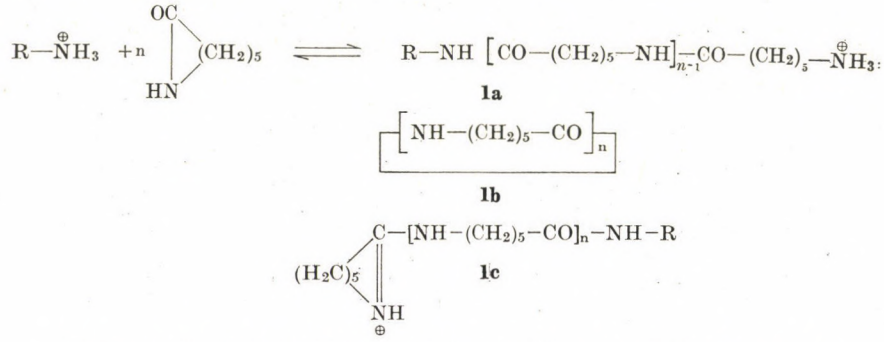
— hydrolytische Polymerisation,
— durch acylierbare Aminsalze initiierte Polymerisation und
— durch Salze starker Protonsäuren initiierte Polymerisation.

In den Mechanismen der mit 3 verschiedenen Initiatortypen ausgelösten Polymerisation treten viele Ähnlichkeiten, aber auch charakteristische Unterschiede auf.

Nach unseren bisherigen Kenntnissen ist der wichtigste Schritt der Polymerisation bei den drei verschiedenen Wegen die reversible Laktamaddition an den Ammonium-Endgruppen. Dieser Schritt wird im allgemeinen auf folgende Weise aufgeschrieben (Formel 1a).

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

Es kann jedoch bewiesen werden, daß die Reaktion viel komplizierter verläuft als hier gezeigt ist. Bei der hydrolytischen Polymerisation ist z.B. aufgrund der Vorstellungen von WILOTH [21—24] und den holländischen Forschern [17—20] die Entstehung der linearen und cyclischen Polymerhomologen der ε-Aminokapronsäure zu erwarten. Es konnte jedoch von uns bestätigt werden, daß außer den erwähnten Verbindungen auch eine polymerhomologe Reihe von semicyclischen Amidinverbindungen entsteht [3—4].



Formel 1. Kationische Kettenwachstumsreaktion von Poly-ε-kaproamid

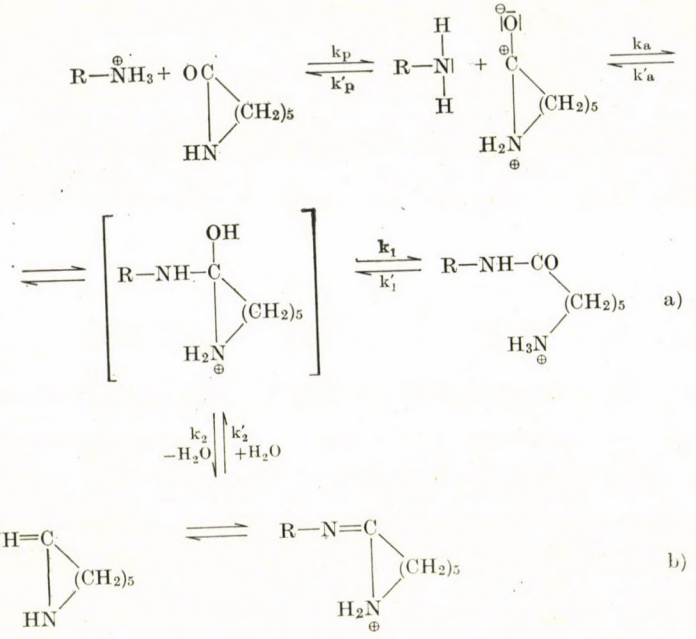
Im Reaktionsgemisch von Butylamin-hydrochlorid und Kaprolaktam sollten gemäß den früheren Vorstellungen ebenfalls Verbindungen von zwei polymerhomologen Reihen (1a und 1b) entstehen. Statt dessen wurden aber Glieder von vier polymerhomologen Reihen dünnschichtchromatographisch nachgewiesen: 1a, 1b, 1c und die lineare Polymerhomologen der ε-Aminokapronsäure [5]. Da die nachgewiesenen Verbindungen einen bestimmten Bereich der erwähnten polymerhomologen Reihen darstellen, kann mit Gewißheit gesagt werden, daß diese nicht in Nebenreaktionen, sondern als Folge des Mechanismus der Polymerbildung entstanden sind.

Die Initiierungsreaktion der Polymerisation wurde bei Anwendung von Salzen starker Protonsäuren (z. B. Kaprolaktam-hydrochlorid, Formel 3) von ROTHE und Mitarbeitern aufgeklärt [8, 9]. REINISCH und Mitarbeiter [8—11] sowie DOUBRAVSZKY und GELEJI [12] haben bewiesen, daß die Kettenwachstumsreaktion außer der Laktamaddition an Ammonium-Endgruppen aus einer Reaktion zwischen den Ammonium- und N-Acyllaktam-Endgruppen bestehen.

2. Durch Aminsalze initiierte Polymerisation

In dem von uns vorgeschlagenen Reaktionsmechamismus [2, 4, 5] (Formel 2) wird das Kettenwachstum durch einen schnellen Protonenübergang eingeleitet, wobei protoniertes Kaprolaktam und eine freie Aminogruppe entste-

hen. Der Protonenübergang führt unserer Meinung nach zu einem vorangehenden Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante, die wahrscheinlich einen sehr kleinen Wert hat, konnte noch nicht gemessen werden. Das Proton kann an das Kaprolaktam durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom gebunden werden. Ist das Proton durch ein Stickstoffatom gebunden, so erhält man in der entstandenen Amidiumform ein gutes Acylierungsmittel. Die Amidiumverbin-



Formel 2. Vorgeschlagener Mechanismus der kationischen Kettenwachstumsreaktion von Poly-ε-kaproamid

dung kann sogar — wie dies von ROTHE und Mitarbeitern [8, 15] bewiesen wurde — das am meisten nukleophile Zentrum im Reaktionsgemisch, die Aminogruppe acylieren. Die auf diese Weise entstandene, äußerst reaktionsfähige Additionsverbindung kann nach unseren Vermutungen in zwei verschiedenen Reaktionen teilnehmen:

— Kettenwachstum durch Umlagerung oder
— Amidinbildung durch Wasserabspaltung.

Zur Annahme dieser Reaktionen gingen wir aus der von ANTONOV und Mitarbeitern [13] bzw. ROTHE und Mitarbeitern [14] bewiesenen Analogie aus, die eine ähnliche Reaktion nicht an einem inter-, sondern am intramolekularen Modell fanden. Die einzelnen Prämissen und Konsequenzen des von uns vorgeschlagenen Kettenwachstumsmechanismus weichen von den früheren Vorstellungen wesentlich ab:

a) Der Protonenübergang vor dem Kettenwachstum führt zu einem vorgelagerten Gleichgewicht, dessen Gleichgewichtskonstante die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenwachstums wesentlich beeinflußt.

b) Im Laufe früherer Untersuchungen [1] wurden die basischen Endgruppen ausschließlich für Aminogruppen gehalten, es sind aber außer Amino- auch Amidingruppen vorhanden.

c) Die Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen muß sich im Laufe der Polymerisation in Abhängigkeit von den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ändern (s. Formel 2a—b). Da die auf die Polymerisation ausgeübte Wirkung der beiden Endgruppen grundlegend verschieden ist, kann die Kinetik der Polymerisation aufgrund der früheren Vorstellungen — das heißt wenn man alle basischen Endgruppen als Aminogruppen betrachtet — nicht erklärt werden.

d) Gleichzeitig mit der Amidinbildung entsteht während der Polymerisation auch Wasser, dessen Gegenwart zur Hydrolyse führt. In einem gegebenen System hydrolysiert das entstandene Wasser die Amidgruppen des Monomeren bzw. Polymeren, was zur Entstehung weiterer Amino- und Karboxylgruppen führt. Im Gegensatz zu führeren Feststellungen [1] kann also die Gesamtbasizität nicht konstant sein, sondern sie muß infolge der Hydrolyseprozesse im Laufe der Polymerisation zunehmen.

e) Der von uns vorgeschlagene Kettenwachstumsmechanismus kann nur mit Hilfe einer solchen Methode bewiesen werden, die die Bestimmung der Amino- und Amidin-Endgruppen nebeneinander ermöglicht [16].

Die Kenntnis der Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen ist deshalb so wichtig, weil der charakteristische Verlauf der in früheren Unter-

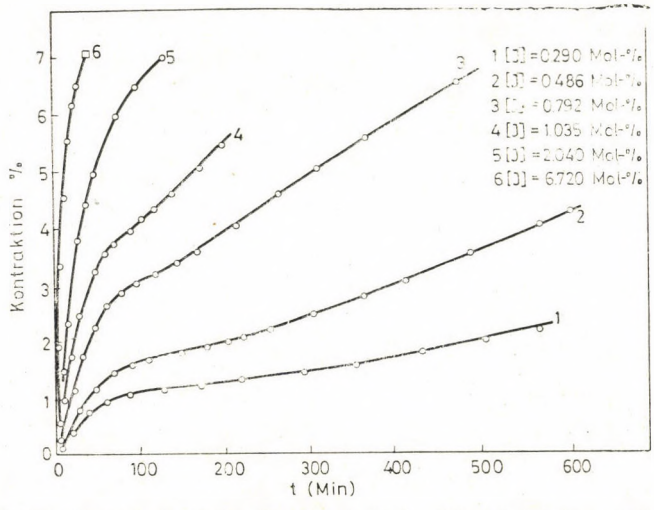


Abb. 1. Kinetische Kurven der mit Butylamin-hydrochlorid initiierten Kaprolaktampolymerisation bei 256°C

suchungen erhaltenen kinetischen Kurven nur mit der abweichenden Initiatorwirkung der beiden Gruppen erklärt werden kann. In Abb. 1 sind die mit verschiedenen Butylamin-hydrochlorid-Initiatorkonzentrationen bei 256°C, mit dilatometrischer Methode erhaltenen kinetischen Kurven dargestellt. Es kann beobachtet werden, daß sich die maximale Anfangsgeschwindigkeit bei niedrigen Initiatorkonzentrationen unter ca. 2% schnell vermindert, um nach Durchlaufen einer Inflexion wieder zuzunehmen und sich einem Gleichgewichtswert zu nähern. Mit zunehmender Initiatorkonzentration wird der Wendepunkt in Richtung der kürzeren Reaktionszeiten verschoben und erscheint bei höherem Umsatz. Über einer bestimmten Initiatorkonzentration verlaufen die Kurven monoton. Zur Erklärung der charakteristischen kinetischen Polymerisationskurve haben wir die Änderung der Konzentration der beiden basischen Endgruppen im Laufe der Polymerisation untersucht. In Abb. 2 ist die Änderung der Konzentration der basischen Endgruppen als Hydrochloride bei der mit 1 Mol-% Butylamin-hydrochlorid initiierten Polymerisation bei 256°C dargestellt. Wir können feststellen, daß die Gesamtbasizität — im Gegensatz zu früheren Feststellungen — nicht konstant ist, sondern anfangs etwas zunimmt und sich später einem Gleichgewichtswert nähert. Die Konzentration der Amino-Endgruppen ist — ebenfalls im Gegensatz zu den früheren Vermutungen — nicht konstant und stimmt mit der Konzentration des zugegebenen Initiators nicht überein. Zu Beginn der Polymerisation nimmt die Konzentration der Amino-Endgruppen ab, um dann nach Durchlaufen eines Minimums wieder zuzunehmen und sich einem Gleichgewichtswert zu nähern. Die Konzentration der Amidingruppen ändert sich in entgegengesetzter Richtung, sie ist zu Beginn der durch Aminsalze initierten Polymerisation selbstverständlich gleich Null und nimmt dann bis zu einem Maximum rasch zu. Nachfolgend nimmt die Konzentration der Amidingruppen ab und nähert sich einem Gleichgewichtswert. Die Erhöhung der Gesamtbasizität kann durch die Hydrolyse

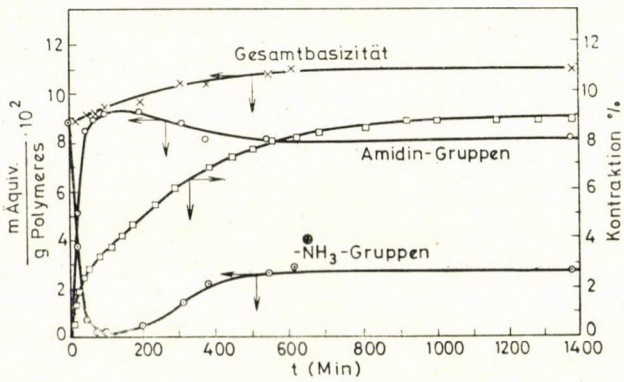


Abb. 2. Konzentration der basischen Endgruppen (als Hydrochloride) bei der mit 1 Mol-% Butylamin-hydrochlorid initiierten Polymerisation bei 256°C

erklärt werden, die durch das infolge der Amidinbildung entstandene Wasser verursacht wird.

Prüfen wir nun in Kenntnis der Konzentration der einzelnen Endgruppen, ob die kinetischen Kurven mit dem charakteristischen Verlauf auf die unterschiedliche Initiatorwirkung der N-terminalen Endgruppen zurückgeführt werden kann. Da die Initiatorwirkung der Amin-hydrochlorid-Gruppen um Größenordnung größer ist als die der Amidin-hydrochlorid-Gruppen, kann eingesehen werden, daß die Verminderung der Konzentration der ersteren zur Verminderung der Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation, das heißt zur Verminderung der Richtungstangente der Umsatzkurve führt. Es kann ferner festgestellt werden, daß die Zeitkoordinaten der Inflexion der kinetischen Kurve sowie die des Extremwertes der Konzentration der basischen Endgruppen übereinstimmen. Die nachfolgende Zunahme der Konzentration der Aminogruppen führt wieder zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei der Erklärung der Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit muß auch ein anderer Faktor berücksichtigt werden, und zwar ist dies die Erhöhung der Gesamtbasizität. Im Laufe der Hydrolyseprozesse entsteht nämlich gleichzeitig mit den basischen Endgruppen auch in äquivalenter Menge Karboxyl-Endgruppen, die die Polymerbildung bekanntlich katalysieren. Die kinetische Inflexionskurve kann also mit der Änderung der Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen sogar in ihren Einzelheiten in guten Einklang gebracht werden, was die Richtigkeit des vorgeschlagenen Kettenwachstumsmechanismus beweist.

Untersuchen wir jetzt die basischen Endgruppen bei Anwendung einer solchen Initiatormenge, bei der die kinetische Kurve einen monotonen Verlauf hat. Dies ist z. B. bei Zugabe von 4 Mol-% Butylamin-hydrochlorid bei 256°C der Fall. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, ändert sich die Gesamtbasizität auf die gleiche Weise wie im vorigen Fall, die Änderung der Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen ist jedoch abweichend. Die Konzentration

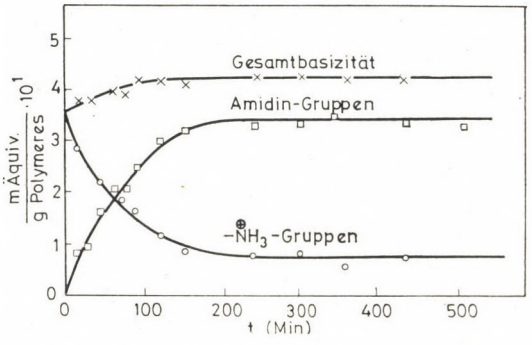


Abb. 3. Konzentration der basischen Endgruppen (als Hydrochloride) bei der mit 4 Mol-% Butylamin-hydrochlorid initiierten Polymerisation bei 256°C

der Aminogruppen nimmt monoton ab, während die der Amidingruppen bis zum Gleichgewicht monoton zunimmt. Die kinetische Kurve mit dem monotonen Verlauf können wir also auch hier mit der monotonen Änderung der Konzentration der beiden Endgruppen in Einklang bringen.

Im folgenden werden wir die Konzentrationsänderung der beiden basischen Endgruppen in Gegenwart von 1 bzw 4 Mol-% Initiator durchgeführten Polymerisation bei 220°C besprechen. Im ersten Fall hat die kinetische Kurve eine Inflexion, im zweiten Fall verläuft sie monoton. Wird 1 Mol-% Initiator zugegeben (Abb. 4), so nimmt die Konzentration der Aminogruppen anfangs ein wenig ab, bleibt dann für längere Zeit konstant und nähert sich schließlich durch langsame Verminderung einem Gleichgewichtswert. Die Konzentration der Amidingruppen ändert sich auch in diesem Fall in entgegengesetzter Richtung. Die Gesamtbasizität nimmt zuerst zu, bleibt dann konstant, und nähert sich schließlich langsam, nach ca. 700 Minuten, einem Gleichgewichtswert. Auch in der Umsatzkurve kann die Inflexion bei 700 Minuten beobachtet werden, während sich die Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen monoton ändert. Zur Erklärung der Inflexion muß berücksichtigt werden, daß in der Polymerisation außer dem Aminsalz-Initiator auch die aus dem Kaprolaktam durch Hydrolyse entstandene ε-Amino-Kapronsäure sowie die Amidingruppen teilnehmen. Wie aus Mitteilungen bekannt ist, nimmt die Initiatorwirkung in der Reihenfolge ε-Aminokapronsäure, Aminsalz und Amidinsalz ab [5]. Im Zeitpunkt der Inflexion nimmt also die Konzentration der Amingruppen ab, die Zusammensetzung des Initiators verschiebt sich jedoch in Richtung des höheren ε-Aminokapronsäure-Anteils. Da auf diese Weise die Menge des aktivierten Initiators zunimmt, ist die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit begreiflich.

In Gegenwart von 4 Mol-% Initiator ändert sich die Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen (Abb. 5) ähnlich, wie bei 1 Mol-% Initiator. In der Kurve der Gesamtbasizität kann bis ca. 100 Minuten auftretende

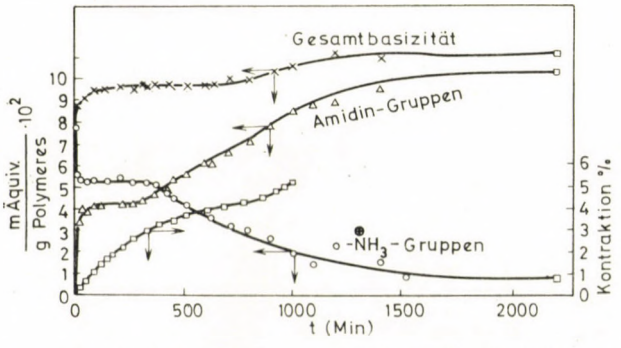


Abb. 4. Konzentration der basischen Endgruppen (als Hydrochloride) bei der mit 1 Mol-% Butylamin-hydrochlorid initiierten Polymerisation bei 220°C

Induktionsperiode gut beobachtet werden, was die Existenz von Hydrolyseprozessen beweist. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Kurve (in Kontraktion %) und der Konzentration der Endgruppen ist jedoch in diesem Fall nicht so eindeutig wie bei der Anwendung von 1 Mol-% Initiator. Der Zusammenhang kann beobachtet werden, wenn man anstatt der Umsatzkurve die aus dieser bestimmte Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht. Wie zu ersehen ist, beginnt die Mäßigung der Geschwindigkeitsverminderung auch hier bei ca. 100 Minuten, in jenem Bereich also, wo die Gesamtbasizität (das heißt die Summe der Amino- und Aminingruppenkonzentration) zunimmt.

Es wurde bewiesen, daß mit der zur gleichzeitigen Bestimmung der beiden basischen Endgruppen ausgearbeiteten Methode die eindeutige Beantwortung der meisten Fragen im Zusammenhang mit dem Kettenwachstumsmechanismus ermöglicht. Die Konzentration der Amino- und Amidin-Endgruppen ändert sich in Abhängigkeit von der Initiatormenge und der Temperatur auf charakteristische Weise, was vermutlich auf die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums (s. Formel 2a—b) zurückgeführt werden kann, sowie auf den Umstand, daß die Extremwerte beziehungsweise die charakteristische Änderung der Endgruppen-Konzentrationen bei verschiedener Monomer-Konversion auftreten. Außerdem müssen wir berücksichtigen, daß gleichzeitig mit der Amidinbildung auch Karboxylgruppen in den Hydrolyseprozessen entstehen, die bekanntlich über eine Katalysatorwirkung verfügen.

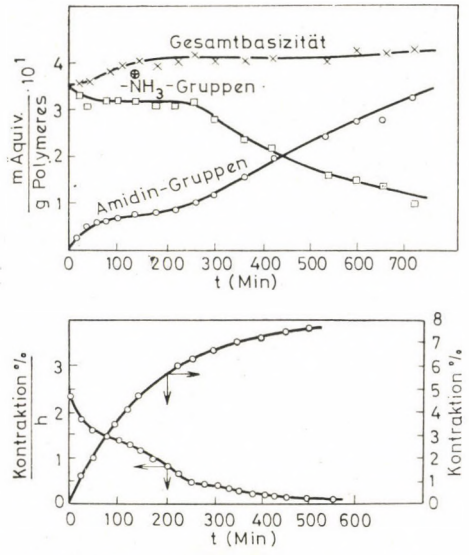
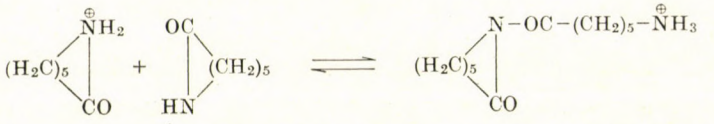


Abb. 5. Änderung der basischen Endgruppenkonzentration und der kinetischen Kurve bei der mit 4 Mol-% Butylamin-hydrochlorid initiierten Polymerisation bei 220°C

Aufgrund des Gesagten kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Endgruppen-Konzentration und den kinetischen Kurven beobachtet werden. Mit Hilfe des qualitativen Zusammenhanges wird dann auch die quantitative Bestimmung möglich.

3. Durch Salze starker Protonsäuren initiierte Polymerisation

Im weiteren haben wir untersucht, ob der von uns vorgeschlagene Kettenwachstumsmechanismus auch bei der durch Salze von starken Protonsäuren initiierten Laktampolymerisation gültig ist. ROTHE, REINISCH und Mitarbeiter haben bewiesen, daß bei der von VAN DER WANT und KRUISSINK entdeckten, mit Kaprolaktam-hydrochlorid initiierten Polymerisation [1] Polyamide mit N-terminalen Ammoniumgruppen und C-terminalen N-Acyllaktamgruppen gebildet werden [7—11, 13, 26]. Die Startreaktion wurde als Acylierung eines Laktammoleküls durch das reaktive Laktamkation aufgefaßt (Formel 3).



Formel 3. Entstehung von N-Acyllaktamgruppen bei der mit Kaprolaktamhydrochlorid initiierten Laktampolymerisation

Im ersten Schritt der durch Salze starker Protonsäuren initiierten Polymerisation entstehen also N-Acyllaktam — d. h. Diacylimino — sowie Ammonium-Endgruppen. Nur wenn dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, verläuft die Kinetik des Prozesses im Vergleich zu der mit Aminsalzen initiierten Polymerisation anders.

Aufgrund der kinetischen Untersuchung dieses ersten Schrittes scheint der vorgeschlagene Kettenwachstumsmechanismus nach einer Korrektion auch bei dieser Polymerisation gültig zu sein. Die Erkenntnisse von DOUBRAVSZKY und GELEJI [12] sowie REINISCH und JÄGER [15] haben diese Vermutung erweitert. Das Kettenwachstum wird auch durch die Reaktion der entstandenen Diacylamino- und Aminogruppen miteinander erklärt. REINISCH und JÄGER haben mit dieser Reaktion auch die größere Anfangsgeschwindigkeit der Laktampolymerisation erklärt. Das übliche Kettenwachstum kann außerdem auch an den im System anwesenden Ammonium-Endgruppen angenommen werden. Zu Beginn des Prozesses entstehen dann die basischen Endgruppen in der kationischen Form teils der Amino-, teils der Amidin-Endgruppen. In Abb. 6 können wir sehen, daß die Aminogruppen im ersten Schritt, in der Initiierung entstehen, was soviel bedeutet, daß die Konzentration der basischen Endgruppen anfangs gleich Null ist und nur allmählich den der ursprünglichen

Initiatorkonzentration entsprechenden Wert erreicht. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, nimmt die Menge der Amidinverbindungen mit der Zeit zu, das heißt sie machen einen immer größer werdenden Teil der basischen Endgruppen aus.

Wir können die kinetische Inflexionskurve auch bei dieser Art der Polymerisation nicht anders als mit Hydrolyseprozessen erklären, die eine Folge der gleichzeitigen Entstehung von Wasser im System sind.

Im folgenden haben wir untersucht, welche Rolle die Reaktion zwischen den Aminogruppen und den Diacyliminogruppen bzw. dem Monomeren in der Polymerisation spielt. Aufgrund der Abb. 6 können wir feststellen, daß auch die Konzentration der Diacyliminogruppen — ähnlich wie die der Aminogruppen — nach Durchlaufen eines Maximums stark abnimmt, noch bevor die Monomer-Konversion 40—50% erreicht. Wenn wir die konkurrierenden Reaktionen Aminsalz–Diacyliminogruppen bzw. Aminsalz–Monomer vergleichen wollen, so müssen wir die Konzentrationsverhältnisse prüfen. Es kann festgestellt werden, daß die Monomerkonzentration in einer beliebigen Periode der Polymerisation um Größenordnungen höher ist als die der Diacyliminogruppen. Im untersuchten Fall nimmt die Konzentration der Diacyliminogruppen nach ca. 200 Minuten derart ab, daß das dadurch verursachte Kettenwachstum bereits vernachlässigt werden kann. Dementsprechend ist der auf den Diacyliminogruppen lokalisierte Prozeß nur zu Beginn der Polymerisation ein bedeutender Teil des Brutto-Kettenwachstums, wie dies mit den Feststellungen von REINISCH und JÄGER übereinstimmt. In einer späteren Periode der Polymerisation spielt dann die den Aminogruppen zugeordnete Laktamaddition die wichtigste Rolle, wie dies dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus entspricht. Gleichzeitig mit der Zunahme der Konzentration der Amidinverbindungen nimmt im System auch die Konzentration des Wassers zu, was soviel bedeutet, daß die Hydrolyse-Prozesse immer bedeutender werden.

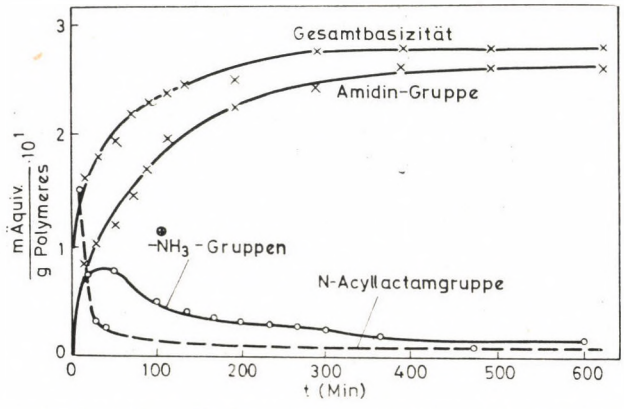


Abb. 6. Änderung der basischen Endgruppenkonzentration bei der mit 3,2 Mol-% Kaprolaktam-hydrochlorid initiierten Polymerisation

4. Hydrolytische Polymerisation

Auf diesem Gebiet sind die Vorstellungen von den holländischen Forschern und WILOTH bis jetzt allgemein akzeptiert [17—24]. Es konnte jedoch von uns bewiesen werden, daß auch für die vorherrschende Reaktion der hydrolytischen Polymerisation — also die reversible Laktamaddition an Aminoendgruppen — der von uns vorgeschlagene Mechanismus gültig ist. Aufgrund dessen ensteht auch in diesem Falle zunächst ein Additionsprodukt, das ebenfalls, wie bei den Aminsalzpolymerisation beide Reaktionen eingehen kann [3, 4].

Wir betrachten diese beide Reaktionsrichtungen als Konkurrenzreaktionen, wo nebeneinander in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen verschiedene N-terminale Endgruppen entstehen, die auf die Polymerisation verschiedene Wirkungen ausüben. Diese ist bei den Aminogruppen bekannt. Die Amidingruppen können jedoch in Gegenwart von Karboxylgruppen verschiedene Reaktionen eingehen.

Auch das erste Glied der polymerhomologen Reihe der Amidinkarbonsäuren initiiert die Polymerisation des Kaprolaktams gut, dabei enstehen seine Polymerhomologen [25]. Daneben kann auch eine Reaktion mit gleichzeitigem Verschwinden der Amidin- und Karboxylgruppen auftreten.

Bei der hydrolytischen Polymerisation tritt — im Gegensatz zu den Aminsalz-Initiatoren — auch bei niedriger Initiatorkonzentration kein Wendepunkt in den kinetischen Kurven auf, wie z.B. bei den kinetischen Kurven der mit adipinsaurem Hexamethylen-diaminsalz initiierten Laktampolymerisation (Abb. 7). Dies kann mit der abweichenden Reaktions fähigkeit der Amidinkarbonsäuren im Vergleich zu anderen Amidinsalzen erklärt werden.

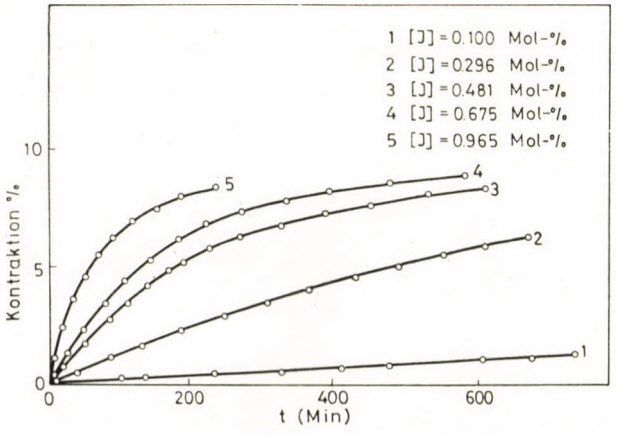


Abb. 7. Kinetische Kurven bei der mit adipinsaurem Hexamethylendiamin initiierten Polymerisation bei 256°C

5. Mathematische Modellierung des Reaktionsmechanismus

Schließlich haben wir ein vereinfachtes mathematisches Modell des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus aufgestellt, damit die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Versuchsergebnisse bestimmt werden können bzw. damit das kinetische Modell wahrscheinlich gemacht wird. Das mathematische Modell ist im Falle des Aminsalz-Initiators in Abb. 8 dargestellt in einer Form, wo der vorgeschlagene Mechanismus auf verschiedene Einzelreaktionen aufgeteilt wurde, wie folgt: Aus dem Monomer und der Ammonium-Endgruppe entsteht eine um ein Kettenglied größere Verbindung gleicher Aktivität, mit einer Ammonium-Endgruppe. Diese Reaktion wird mit der Geschwindigkeitskontante k_1 charakterisiert. Gleichzeitig mit der obigen Reaktion kann aus den Ammonium-Endgruppen und dem Monomer eine Verbindung mit Amidin-Endgruppe sowie Wasser mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 entstehen. Die Amidinsalz-Endgruppe und das Monomer reagieren miteinander, unter Erhaltung der Aktivität der Endgruppen, mit der Geschwindigkeitskonstante k_3. Aus dem entstandenen Wasser

$$A + M \xrightarrow{k_1} A \qquad [M] = \text{Monomer}$$

$$A + M \xrightarrow{k_2} B + V \qquad [A] = R{-}NH_3^{\oplus}\,Cl^{\ominus}, \text{ bzw. Verbindungen, bezeichnet mit } \mathbf{1a} \text{ in Formel } \mathbf{1}$$

$$B + M \xrightarrow{k_3} B \qquad [B] = \text{Amidin-Verbindungen, bezeichnet mit } \mathbf{1c} \text{ in Formel } \mathbf{1}$$

$$V + M \xrightarrow{k_4} S \qquad [S] = {}^{\ominus}O[OC(CH_2)_5NH]_n^{\oplus}H_2$$

$$S + M \xrightarrow{k_5} S \qquad [V] = H_2O$$

$$-\frac{dM}{dt} = M\left\{(k_1+k_2)A + k_3B + k_4V + k_5S\right\} \qquad a$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_2AM \qquad b$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2AM \qquad c$$

$$\frac{dV}{dt} = k_2AM - k_4VM \qquad d$$

$$\frac{dS}{dt} = k_4VM \qquad e$$

$$A_0 - A = B \qquad V = A_0 - A - S$$

$$\frac{dM}{dt} = -M\left\{(k_1 + k_2 - k_3 - k_4)A \quad (k_3+k_4)A_0 \quad (k_5-k_4)S\right\} \qquad a/1$$

Abb. 8. Mathematisches Model aufgrund des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus

und dem Monomer entsteht ε-Aminokapronsäure mit der Geschwindigkeitskonstante k_4, die sich in einem folgenden Schritt mit dem Monomer in ein Dimer umwandelt, das eine Aminogruppe und Karboxylgruppe enthält. Die Geschwindigkeitskonstante der Dimerbildung ist mit k_5 bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Verminderung der Monomerkonzentration kann aufgrund der bisherigen Elementarschritte mit dem Zusammenhang (a) ausgedrückt werden. Die Konzentrationsänderung der anderen Reaktionskomponenten wird mit den Zusammenhängen (*b*), (*c*), (*d*) und (*e*) aufgeschrieben. Aufgrund des vorgeschlagenen Mechanismus sind die folgenden stöchiometrischen Zusammenhänge gültig:

$$A_0 - A = B \quad \text{und} \quad V = A_0 - A - S\,,$$

wo A_0 die Anfangskonzentration des Initiators ist, mit denen der Zusammenhang (*a*) auf die Form (*a*/1) reduziert werden kann.

Bei der Gestaltung des Modells gingen wir von der Annahme aus, daß die Aktivität der initiierenden Gruppen in der Monomer- und Polymerform die gleiche ist.

Außerdem haben wir die Tatsache außer Acht gelassen, daß die oben beschriebenen Elementarschritte reversibel sind. Eine Unvollkommenheit des mathematischen Modells ist ferner, daß die katalytische Wirkung der im Laufe der Polymerisation entstandenen ε-Aminokapronsäure bzw. ihrer Polymerhomologe nicht entsprechend berücksichtigt wurde.

Im weiteren haben wir untersucht, in welchem Maße die berechnete Umsatzkurve bei entsprechend gewählten Geschwindigkeitskonstanten mit der erhaltenen Kurve übereinstimmt. Die Berechnung wurde mit den Geschwindigkeitskonstanten, die bei Abb. 9. angegeben sind, durchgeführt. In Abb. 9 ist die Umsatzkurve einer mit 0,08 Mol/Lit (1,0 Mol-%) Butylamin-hydrochlorid bei 256°C initiierten Polymerisation mit durchgezogener Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt die berechnete Kurve. Wir können feststellen, daß obwohl die zwei Kurven nicht vollkommen übereinstimmen, der Inflexionsbereich, der die beschleunigte Periode der Polymerisation repräsentiert, bei beiden Kurven gut sichtbar ist. Im unteren Teil dieser Abbildung ist die charakteristische Änderung der Konzentration der Amino-Endgruppen mit durchgezogener Linie dargestellt, während die gestrichelte Linie auch hier die berechneten Werte veranschaulicht. Wie wir sehen, entspricht die berechnete Kurve in ihrem Charakter der Änderung der Endgruppen gut. Die Abweichungen sind wahrscheinlich Folgen der zur Vereinfachung des Modells gemachten Vernachlässigungen, sie können also durch Modifizierung der Grund-Zusammenhänge beseitigt werden.

Wir müssen betonen, daß die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte noch nicht ein eindeutig und endgültig richtiger Beweis des vorgeschlagenen Mechanismus ist, die Ergebnisse lassen diesen Mechanismus aber als wahrscheinlich erscheinen.

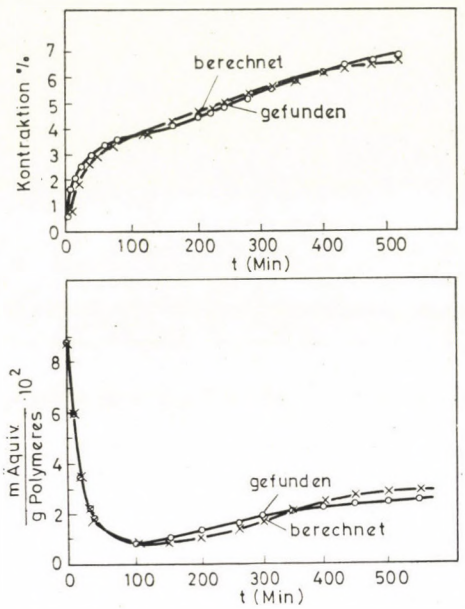


Abb. 9. Experimentelle und berechnete kinetische Kurven und die Amino-Endgruppen bei der mit 1 Mol-% Butylaminhydrochlorid bei 256°C initiierten Polymerisation

Geschwindigkeitskonstante [l/Mol. S]: $k_1 = 27$; $k_2 = 0{,}0072$; $k_3 = 0{,}00005$; $k_4 = 0{,}000072$; $k_5 = 0{,}519$

LITERATUR

[1] Van der Want, G. M., Kruissink, Ch. A.: J. Polymer Sci **35,** 119 (1959)
[2] Csűrös, Z., Bertalan, Gy., Nagy, J., Trézl, L., Kőrösi, J.: J. Polymer Sci. Part C **16** 3175 (1968); Vortrag, Makromolekulares Symposium, Prag 1965, Sektion I/1 b
[3] Csűrös, Z., Bertalan, Gy., Nagy, J., Kőrösi, J.: Magyar Kémikusok Lapja **21,** 551 (1966); Periodica Polytechn. Chem. Eng. [Budapest] **14,** 253 (1970) [deutsch]
[4] Bertalan, Gy.: Dissertation, Moskau (1967)
[5] Csűrös, Z., Rusznák, I., Bertalan, Gy., Kőrösi, J.: Makromol. Chem. **137,** 9 (1970)
[6] Schlack, P.: Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. **1965,** S. 3, 9
[7] Rothe, M.: Angew. Chem. **80,** 245 (1968)
[8] Rothe, M., Reinisch, G., Jaeger, W., Schopov, I.: Makromol. Chem. **54,** 183 (1962)
[9] Reinisch, G., Jäger, W.: Faserforsch. u. Textiltechn. **13,** 79 (1962)
[10] Rothe, M., Boenisch, H., Essig, D.: Makromol. Chem. **91,** 24 (1963)
[11] Rothe, M., Boenisch, H., Kern, W.: Makromol. Chem. **67,** 90 (1963)
[12] Doubravszky, S.: Dissertation, Budapest 1967; Veröffentlichung des Forschungsinstituts für Kunststoffe, 10/1967; Doubravszky, S., Geleji, F.: Makromol. Chem. **105,** 261 (1967)
[13] Antonov, V. K., Agadzhanyan, Ts. E., Telesnina, T. R., Shemiakin, M. M., Dvoryantseva, V. K., Scheinker, Yu. N.: Tetrahedron Letters (London) **1964** 727
[14] Rothe, M., Steffen, K. D., Rothe, I.: Angew. Chem. **77,** 1036; (1965)
Rothe, M., Schindler, W., Pudill, R., Toth, T., Jacob, D.: Tetrahedron Letters **1969,** 5127
[15] Reinisch, G., Jäger, W.: Faserforsch. u. Textiltechn. **16,** 583 (1965)
[16] Csűrös, Z., Rusznák, I., Bertalan, Gy., Anna, P., Kőrösi, J.: Makromol. Chem. **160,** 27 (1972)
[17] Kruissink, Ch. A., Wan Der Want, G. M., Staverman, A. I.: J. Polymer Sci. **30,** 67 (1958)

[18] HERMANS, P. H., HEIKENS, D., VAN VELDEN, P. F.: J. Polymer Sci. **30,** 81 (1958)
[19] HEIKENS, D., HERMANS, P. H.: J. Polymer Sci. **44,** 429 (1960)
[20] HEIKENS, D., HERMANS, P. H., WAN DER WANT: J. Polymer Sci. **44,** 437 (1960)
[21] WILOTH, F.: Kolloid Z. **144,** 58 (1955)
[22] WILOTH, F.: Z. Physik. Chem. N. F. **11,** 78 (1957)
[23] WILOTH, F.: Kolloid Z. **160,** 48 (1958)
[24] WILOTH, F.: Makromol. Chem. **30,** 189 (1959)
[25] CSŰRÖS, Z., RUSZNÁK I., BERTALAN, GY., KŐRÖSI, J.: Makromol. Chem. **137,** 17 (1970)
[26] ROTHE, M., REINISCH, G., JAEGER, W.: Faserforsch. u. Textiltechn. **12,** 448 (1961)

I. RUSZNÁK
Gy. BERTALAN
P. ANNA
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

J. KŐRÖSI; 1045 Budapest, Szabadságharcosok útja 47—49.

Gy. GALAMBOS; 1025 Budapest, Pusztaszeri ut 57—59, Ungarn.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 323—343 (1974)

DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERBILDUNG AUF DER GRUNDLAGE DER DIANHYDRIDE DER TETRAKARBONSÄUREN*

B. A. SCHUBANOW, G. J. BOJKO, O. A. ALMABEKOW und D. K. SALTIBALEW

(Institut der Chemischen Wissenschaften der Akademie der Kas. SSR, SU, Alma-Ata, 480100, Krasina 106

Eingegangen am 5. Juli 1973

1. Es wurden die Bedingungen der Synthese von Photoaddukten des Benzols der Alkylbenzole der Halogen-substituierten Benzole und des Maleinanhydrids untersucht.

In Abhängigkeit von der Struktur des verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoffes betrug die Ausbeute der Dianhydride 30—90%.

2. Es wurden systematische Untersuchungen über die Wechselwirkung dêr Anhydride, Dianhydride und Imide von Karbonsäuren mit hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid durchgeführt.

3. Es wurde gezeigt, daß bei der Verwendung von Alkyl-Aryl-substituierten Benzolen und von Maleinanhydrid mit Diaminen als Dianhydrid, Polyimiden erhalten werden, die in polaren Lösungsmitteln löslich sind. Die Thermostabilität der Polyimide liegt in Abhängigkeit von der Struktur der verwendeten Komponenten zwischen 300 und 450°C.

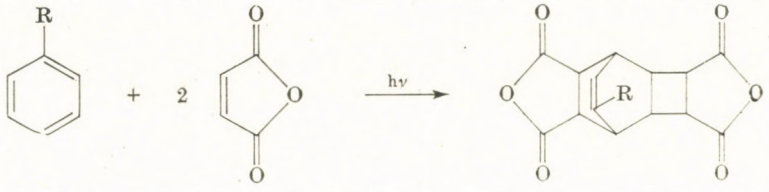
Es wurde die Möglichkeit der Synthese von Polychinonen bei Verwendung des Zweistufenverfahrens durch Acylierung der aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen mit den Derivaten der aromatischen Tetrakarbonsäuren gezeigt.

Gegenwärtig steht eine genügend große Zahl thermostabiler synthetischer Polyheteroarylene (Polyimide, Polybenzimidazole, Polybenzimidazopyrrolone, Polyoxadiazole, Polyketochinolone usw.) zur Verfügung [1—5]. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß die zur Synthese der Polyheteroarylene angewendeten Dianhydride immer noch kostspielige Monomere sind. Deshalb ist die Erforschung neuer, leichter zugänglicher Dianhydride der Tetrakarbonsäuren und die von diesen ausgehende Synthese eine sehr aktuelle Frage.

Die vorliegende Arbeit ist einigen Aspekten der Synthese der Polyimide und anderer Polyheteroarylene auf der Basis neuer Dianhydride der alizyklischen Tetrakarbonsäuren gewidmet, deren Gewinnungsmethode von uns entwickelt wurde.

Die Bildung der Dianhydride, die Addukte sind, erfolgt in Lösung durch Wechselwirkung des Maleinsäureanhydrids mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wirkung von Ultraviolettstrahlung in Anwesenheit von Sensibilisatoren [6—7]. Schematisch sieht diese Reaktion folgendermaßen aus:

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April 1973)



Die Untersuchungsresultate der Wirkung verschiedener Faktoren auf den Reaktionsablauf ermöglichten es, die optimale Bedingungen der Synthese der Addukten des Maleinsäureanhydrids mit einer Reihe von aromatischen Verbindungen und ihren Derivaten zu finden. Sie sind in Tabelle I zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die optimale Temperatur der Synthese für alle benutzten Verbindungen 30—40°C ist, die Erhöhung der Reaktionstemperatur hat meistens mit Verharzung aus den reagierenden Komponenten zur Folge, was eine Schwächung der das Reaktionsmedium durchdringende UV-Strahlung verursacht. Die Bestrahlungsdauer für die untersuchten Verbindungen beträgt 15—25 Stunden.

Tabelle I

Optimale Bedingungen der Synthese der Addukte des Maleinsaäureanhydrids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Aromatischer Kohlenwasserstoff	Versuchstemperatur °C	Bestrahlungsdauer in Stunden	Ausbeute der Dianhydride in %	Schmelztemperatur der Dianhydride °C
Benzol	40—50	20	85	354
Toluol	30—40	20	65	265—270
Äthylbenzol	30—40	20	55	250—255
p-Xylol	30—40	20	35	260—265
Kumol	30—40	20	65	250—255
tert.-Butylbenzol	30—40	20	60	250—255
Butylbenzol	30—40	20	50	245—250
Propylbenzol	30—40	20	55	245—250
Hexylbenzol	30—40	20	40	250—255
Diphenyl*	40—50	20	30	280—285
Diphenylmethan	40—50	20	35	285—290
Diphenyläthan*	40—50	20	45	280—285
Diphenyloxid	40—50	30	25	285—290
Chlorbenzol	30—40	20	25	290—295
Fluorbenzol	30—40	20	30	310—315

* in Zyklohexan

Wie zu ersehen ist, spielt die Struktur der aromatischen Ausgangsverbindung in der Reaktion eine entscheidende Rolle. Wahrscheinlich erschweren sterische Hinderungen die Photokopplung: die Addukte der Alkylbenzole und der Diarylverbindungen bilden sich langsam; das Durol reagiert überhaupt nicht. Da die Bindung »C–Haloid« der Wirkung des UV-Lichts gegenüber instabil ist, bilden sich die Addukte des Chlor und Fluorbenzols mit niedrigen Ausbeuten, Jod- und Brombenzol bilden keine Addukte. Die Konzentration des Sensibilisators hat einen wesentlichen Einfluß auf die Adduktausbeute. So wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von etwa 5% Acetophenon im Reaktionsmedium die Ausbeute des Endproduktes auf das 10—12-fache steigert.

Abb. 1 zeigt Einfluß der Bestrahlungsdauer und der Sensibilisatorskonzentration auf die Menge des umgesetzten Maleinsäureanhydrids. Die Abnahme des Maleinsäureanhydrids mit der Zeit wurde chromatographisch bestimmt. Die Synthese wurde bei einem Molverhältnis Benzol : Maleinsäureanhydrid von 16,6 : 1 durchgeführt, der Acetophenongehalt im Reaktionsgemisch variierte von 0,16 bis 1,5 Mol.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Zunahme der Sensibilisatorsmenge zu einer wesentlichen Steigerung der Geschwindigkeit der Adduktbildung führt; in allen Fällen beobachtet man eine 100%ige Konversion des Maleinsäureanhydrids. Dabei betrug die Ausbeute des ausgeschiedenen Addukts in den Versuchen 1, 2 und 3 76,3, 80,2 und 85,5%. Die Differenz zwischen der Adduktausbeute und der Menge des umgesetzten Maleinsäureanhydrids kann man nur mit dem Ablauf einer Nebenreaktion in Verbindung bringen, dafür spricht auch die Bildung der teerartigen Stoffe.

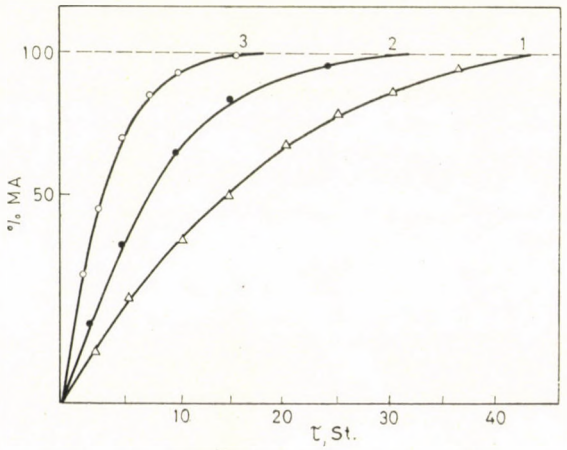


Abb. 1. Abhängigkeit der umgesetzten Menge des Maleinsäureanhydrids von der Bestrahlungsdauer und der Konzentration des Sensibilisators

1—0,16 mol
2—0,68 mol
3—1,3 mol

Die Struktur und der Aufbau der synthetisierten Addukte wurden durch die Resultate der Elementaranalyse, der Infrarot- und der magnetischen Kernresonanzspektroskopie bestätigt. Nach Reinigung entspricht der Neutralisationsäquivalent der Dianhydride den berechneten Werten.

Die Synthese der Polyimide wurde durch Wechselwirkung der genannten Dianhydride der Tetrakarbonsäuren mit verschiedenen Diaminen in zwei Stufen durchgeführt. Die erste Stufe — die Gewinnung der Polyamidosäuren — wurde in nukleophilen polaren Lösungsmitteln (Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid) durchgeführt.

Es liegt auf der Hand, daß die Anhydride der Karbonsäuren, zumal sie Elektronenakzeptoren sind, mit solchen Lösungsmitteln in Wechselwirkung treten können; dabei bilden sie Komplexe mit Ladungsübergang (KLÜ) [8, 9].

Bezüglich des Bildungsmechanismus der Polyamidosäuren ist die Mehrzahl der Forscher der Ansicht, daß die Bildung solcher Komplexe unbedingt erfolgt, und daß diese an der Reaktion mit den Diaminen aktiv teilnehmen [10, 11].

Gleichzeitig ist zu bemerken, daß im Schrifttum konkrete Angaben über die Eigenschaften dieser Komplexe und über ihren Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der hochmolekularen Polyamidosäuren fehlen.

Um diese Fragen zu klären, untersuchten wir jene Komplexe, die sich bei der Wechselwirkung der Karbonsäureanhydride mit Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid bilden. Zur Gewinnung der Komplexen wurden die Anhydride der Bernstein-, Malein- und Phthalsäuren, das Dianhydrid der Pyromellitsäure und die Dianhydride der alizyklischen Tetrakarbonsäuren, der Addukte des Maleinsäureanhydrids mit Benzol, Toluol, Isopropylbenzol und Diphenyläthan verwendet.

Wir fanden, daß die Bildung der Komplexe, je nach den Ausgangsreagenzien, bei 10—40°C im Laufe von 24—150 Stunden und bei 40—100°C im Laufe von 1—2 Stunden stattfindet.

Die Untersuchung der Zusammensetzung, und der Struktur der Komplexe wurde mit Hilfe der IR-, UV- und EPR-Spektroskopie, Kryoskopie und mit Leitfähigkeitsprüfungen durchgeführt.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß in den Elektronenabsorptionsspektren der Komplexenlösung in Hexan eine breite Absorptionsbande im Bereich von 280—460 auftritt, die in den Spektren der einzelnen Verbindungen fehlt.

Es ist bekannt, daß im Falle einer genügend starken Donor–Akzeptor-Wechselwirkung feste Komplexe erhalten werden können, die in gewissen Fällen eine paramagnetische Struktur haben. Im Falle der Dianhydride der Tetrakarbonsäuren konnten wir zwei Typen fester Assoziate isolieren und identifizieren. Eines von diesen entspricht dem KLÜ-Grundzustand, wenn der Anteil der übergangenen Ladung nicht wesentlich ist; im zweiten Fall haben wir einen vollen Elektronenübergang mit Bindungsöffnung.

Praktisch stimmen die IR-Spektren der Systeme des Typs mit den Spektren der einzelnen Komponenten überein, außer einer geringen Verschiebung einiger Absorptionsbanden (um 5—10 cm^{-1}), insbesondere der Absorption der Valenzschwingungen des C=O-Amids im Dimethylacetamid und Dimethylformamid im Bereich von 1670—1640 cm^{-1}. In diesem Fall nimmt die Frequenz um 10—15 cm^{-1} zu. Im Spektrum der Komplexverbindungen mit Dimethylsulfoxid kann man eine Verschiebung der Bande um 10 cm^{-1} beobachten.

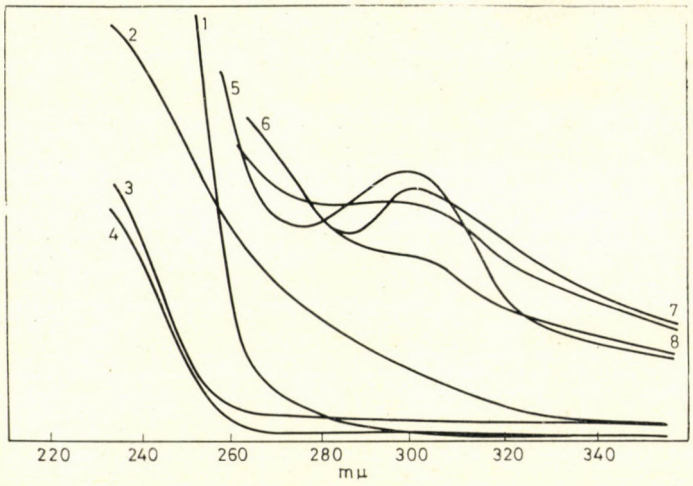


Abb. 2. Elektronenabsorptionspektren:
1. des Dimethylsulfoxids (DMSO)
2. des Addukts des Isopropilbenzols und Maleinsäureanhydrids (AIPB)
3. des Bernsteinsäureanhydrids (BA)
4. des Addukts des Toluols und Maleinsäureanhydrids (TA)
5. des Komplexes (AIPB. DMSO)
6. des Komplexes (BA-DMSO)
7. des Komplexes (MA. DMSO)
8. des Komplexes (TA-DMSO)

In der IR-Spektren der Komplexe des zweiten Typs sind wesentliche Veränderungen zu beobachten. So tritt im Bereich von 1730—1720 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande auf, die Intensitäten der Absorptionsbanden der Anhydridgruppen nehmen im Bereich von 1835—1780 cm^{-1} ab. Die Absorption der Valenzschwingungen des C=O-Amids im Bereich von 1670 cm^{-1} ist in den Bereich von 1600 cm^{-1} verschoben, die Absorption des Dimethylsulfoxids — in den Bereich von 1000—990 cm^{-1}. Alle diese Angaben sprechen von tiefgreifenden Veränderungen, die in der Struktur der Ausgangskomponenten stattfinden.

Die Natur der von uns erhaltenen Isothermen gibt keinen Aufschluß über die chemische Wechselwirkung in den untersuchten Doppelsystemen. Aber die starke Steigerung der Leitfähigkeit läßt auf die Ionennatur der Wechselwirkung der untersuchten Systeme schließen.

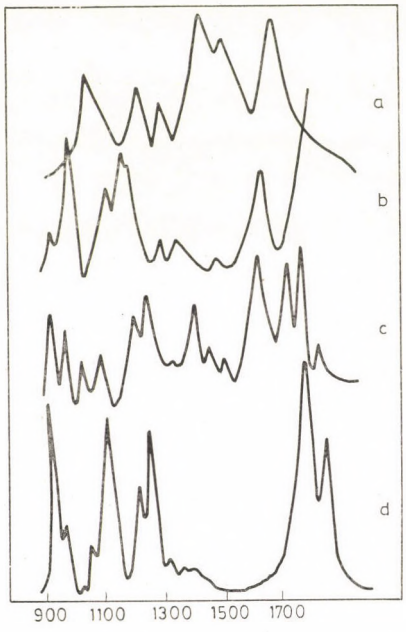


Abb. 3. IR-Spektren. a — Dimethylazetamid
b — Komplex (BA.DMAA) des 1. Typs
c — Komplex (BA.DMAA) des 2. Typs
d — Addukt des Benzols und Maleinsäureanhydrids

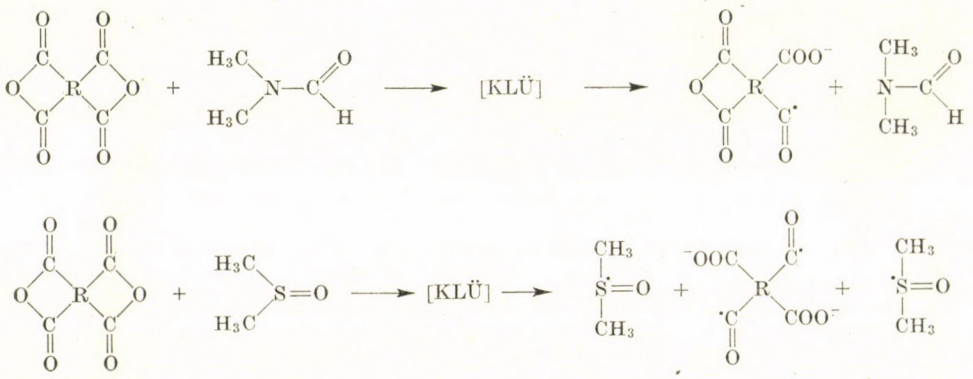
Die Radikalnatur der Reaktion der Donator–Akzeptor-Wechselwirkung in der Lösung wurde mit Hilfe der Methode der paramagnetischen Elektronenresonanz bestätigt.

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde kryoskopisch bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß die Dianhydriden der Tetrakarbonsäuren mit Dimethylsulfoxid Komplexverbindungen mit einer Zusammensetzung 1 : 2 und mit Dimethylformamid und Dimethylacetamid mit einer Zusammensetzung 1 : 1 bilden. Die Anhydride der Karbonsäuren bilden in allen untersuchten Fällen Komplexe mit einer Zusammensetzung 1 : 1.

Bei der thermischer Behandlung der Komplexe wurde festgestellt, daß ihre Zersetzung bei einer Temperatur von mehr als 50°C eintritt. Die flüssigen Produkte der Zersetzung erwiesen sich als die Ausgangskomponenten des

Lösungsmittels, die festen als Dianhydride. Die Menge des bei der Thermodestruktion ausgeschiedenen Lösungsmittels entsprach der Menge des Lösungsmittels, das eine Komponente der kryoskopisch bestimmten Komplexzusammensetzung war.

Die Untersuchungsresultate lassen vermuten, daß die Komplexe der Dianhydride mit nukleophilen Lösungsmitteln Verbindungen folgender Strukturen darstellen:



Die Kinetik der Zersetzung der Komplexe auf thermische Einwirkung wurde erforscht. Es wurde festgestellt, daß der Destruktionsprozeß wie eine Reaktion erster Ordnung verläuft; die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie wurden bestimmt. Die kinetischen Kurven sind in Abb. 4 gezeigt.

Die Analyse der Resultate der kinetischen Untersuchungen spricht dafür, daß die Komplexe der Anhydride der Karbonsäuren mit Dimethylformamid am stabilsten sind, während die mit Dimethylsulfoxid die geringste Stabilität

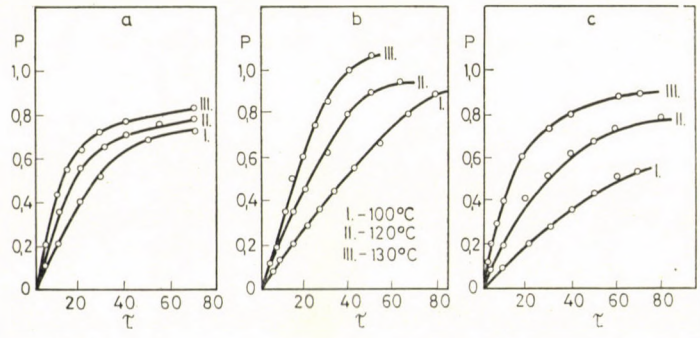


Abb. 4. Die kinetischen Kurven der Komplexzersetzung.
a — BA mit DMAA
b — BA mit DMSO
c — BA mit DMFA

zeigen. Dies ist wohl durch die größere Nukleophilität des Stickstoffs im Vergleich mit Schwefel bedingt.

Wie sich erwies, haben die Komplexe des Dianhydrids der Pyromellitsäure die größte Stabilität unter den Dianhydriden.

Um den Einfluß der mit dem Lösungsmittel gebildeten Komplexe der Säureanhydride im Bildungsprozeß der Polyamidsäuren zu klären, haben wir ihre Synthese sowohl durch Wechselwirkung des Diamins mit den im voraus hergestellten Komplexen, als auch mit der gewöhnlichen Methode durchgeführt.

Die Synthese wurde bei 16—80°C ausgeführt; als Aminkomponente wurden *m*-Phenylendiamin, 4,4′-Diaminodiphenyläther und 4,4-Diaminodiphenylmethan benutzt. Die Tiefe der Wechselwirkung wurde nach der Viskositätsveränderung der 0,5%igen Polyamidosäurelösung im Prozeß der Synthese beurteilt.

Abb. 5 zeigt die sich im Laufe der Zeit stattfindende Veränderung der reduzierten Viskosität der Polyamidosäuren, die sich bei der Wechselwirkung des 4,4′-Diaminodiphenyläthers mit dem Addukt des Maleinsäureanhydrids und des Benzols und auch bei der Wechselwirkung desselben Diamins mit den Komplexen des Benzoladdukts mit Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid bilden. Es erwies sich, daß in demselben Zeitabschnitt die angeführte Polyamidosäurenviskosität auf der Basis des Dianhydrids eine Größe erreicht, die das 1,5—2fache des Wertes der Polyamidosäurenviskosität auf der Basis des Komplexes des Benzoladdukts mit Dimethylsulfoxid und fast das 5fache des Wertes der Polyamidosäurenviskosität auf der Basis des Komplexes des Benzoladdukts mit Dimethylformamid beträgt.

Analoge Resultaten erhielten wir auch in jenen Fällen, in denen wir *m*-Phenyldiamin und 4,4′-Diaminodiphenyläther als Aminkomponente und die Addukte des Maleinsäureanhydrids mit Toluol und Isopropylbenzol, Pyro-

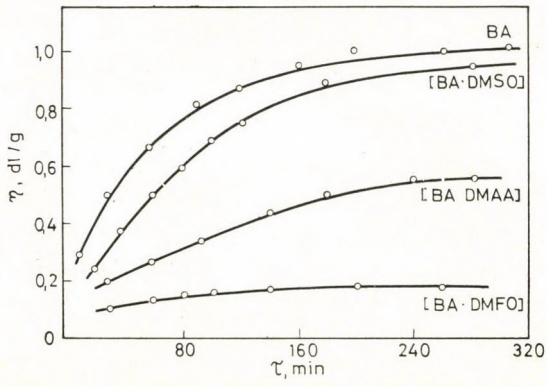


Abb. 5. Abhängigkeit der reduzierten Viskosität der 0,5%igen Polyamidosäurelösung auf der Basis des BA und dessen Komplexe von der Reaktionsdauer

mellitsäuredianhydrid sowie die Komplexe dieser Dianhydride mit Lösungsmitteln als Anhydridkomponente verwendeten.

Dabei wurde festgestellt, daß es für jeden Komplex eine bestimmte Temperatur gibt, bei der eine intensive Wechselwirkung mit dem Diamin eintritt. Es ist auch wichtig, zu bemerken, daß in allen Fällen die Polyamidosäurenbildung bei Wechselwirkung der Diamine mit den Komplexen bei einer höheren Temperatur eintritt, als das bei der Durchführung der Synthese nach der gewöhnlichen Methode.

Beim Vergleich der Daten der angeführten Polyamidosäureviskosität, die wir bei Anwendung der Lösungsmittelkomplexe mit den Benzol-, Toluol-, Isopropylbenzoladdukten und der Lösungsmittelkomplexen mit Pyromellitsäuredianhydrid erhielten (Abb. 6), ist es zu ersehen, daß der Wert dieser Daten im letzteren Falle am kleinsten ist.

Die Untersuchungsresultate des Einflusses der Komplexe der Karbonsäureanhydride mit den polaren Lösungsmitteln stimmt also mit den Untersuchungsresultaten der thermischen Stabilität dieser Komplexe gut überein.

Die Gesamtheit der erhaltenen Resultate spricht unserer Meinung nach jedoch dafür, daß die Komplexe, die sich bei der Wechselwirkung der Tetrakarbonsäurendianhydride mit den polaren nukleophilen Lösungsmitteln bilden, sind nicht das Ergebnis der Reaktion, die der Polyamidsäurenbildungsreaktion vorangegangen ist.

Die durchgeführten Untersuchungen machten es uns möglich, zur Gewinnung der Polyamidsäuren aus der Reihe aller untersuchten Lösungsmittel das Dimethylsulfoxid auszuwählen. Als Diamine wurden aromatische Amine: *p*- und *m*-Phenyldiamine, Benzidin, 4,4′-Diaminodiphenyläther, fettaromatische *p*- und *m*-Xylilendiamine und aliphatische Hexa-, Dekamethyldiamine usw. angewendet.

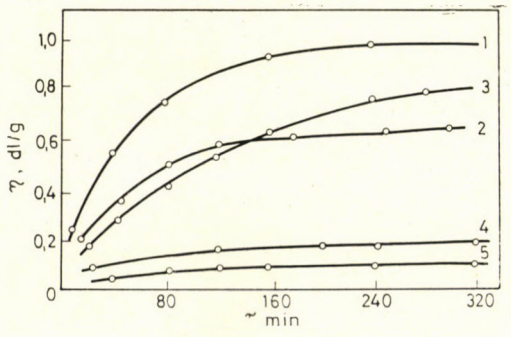


Abb. 6. Abhängigkeit der Polyamidosäurenviskosität auf der Basis der Dianhydride und ihrer Komplexe mit DMSO
1. BA
2. AIPB
3. (BA · DMSO)
4. (AIPB · DMSO)
5. (PMA · DMSO)

Nachdem wir den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Bildungsprozeß der Polyamidsäuren untersucht hatten, konnten wir die optimalen Bedingungen für jeden Fall bestimmen. Als Beispiel sind die optimalen Bedingungen der Polyamidosäurensynthese durch Wechselwirkung des 4,4′-Diaminodiphenyläthers in Tab. II angegeben.

Die Erhöhung der Synthesetemperatur bis auf einen Wert über dem Optimum führt meistens zur Herabsetzung des Wertes der reduzierten Viskosität, was wahrscheinlich mit der gesteigerten Möglichkeit des Ablaufes von Nebenreaktionen (Cyklisierung mit Wasserausscheidung, Hydrolyse u. a.) verbunden ist.

Die Erhöhung der Konzentration der Ausgangsmonomeren im Reaktionsgemisch über 20—30% führt auch zur Herabsetzung der reduzierten Polyamidosäurenviskosität.

Diese Erscheinung kann man mit der Steigerung des Einflusses der Diffusionsfaktoren erklären.

Es ist zu bemerken, daß bei Anwendung von fettaromatischen und aliphatischen Diaminen die sich als Ergebnis der Wechselwirkung bildenden Polyamidosäuren geringere Werte der reduzierten Viskosität als die Polyamidosäuren auf der Basis derselben Dianhydride und aromatischer Diamine haben. Das kann mit der Verschiedenheit der Diaminbasen verbunden sein.

Aus den Polyamidosäurenlösungen lassen sich feste und elastische Filme abgießen.

Die zweite Stufe der Synthese — die Imidisierung — wird sowohl durch thermische Behandlung im Vakuum, als auch durch Behandlung der Polyamidosäure mit dehydratisierenden Reagenzien durchgeführt.

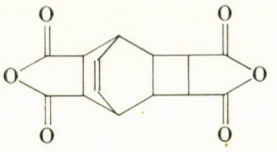
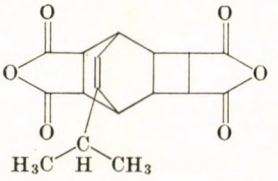
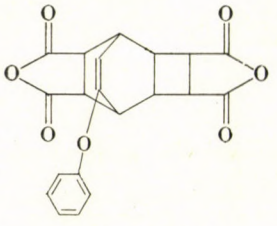
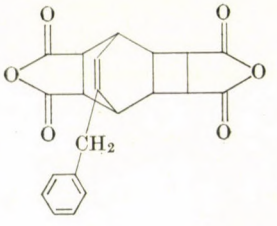
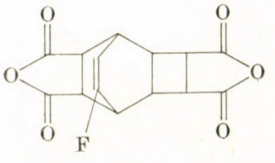
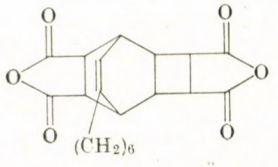
Die Bildungskinetik des Imidringes wurde im Bereich von 170—260°C untersucht. Der Grad der Zyklisierung wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie, durch Thermogravimetrie (nach den Gewichtsverlusten), durch Bestimmung der Säurezahl sowie nach der Menge des während des Prozesses ausgeschiedenen und chromatographisch bestimmten Wassers beurteilt.

Abb. 7 gibt die kinetischen Kurven der Polyamidosäurenimidisierungen, die auf Basis der Diphenyladdukte mit Maleinsäureanhydrid und 4,4′-Diaminodiphenyläther erhalten wurden.

Wie aus Abb. 7/b zu erhalten ist, zeigen die Kurven in allen Fällen einen Knickpunkt, der wahrscheinlich mit der Veränderung der Geschwindigkeitskonstante verbunden ist. Der Imidisierungsprozeß verläuft als wären zwei Stufen vorhanden, eine schnelle und eine langsame Stufe. Deshalb wurden die kinetischen Parameter für beide Stufen berechnet. Die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Steigerung der Zyklisierungsstufe ist scheinbar ein Charakteristikum der Reaktion der Ringbildung in fester Phase, was mit der Steigerung der intramolekularen Wechselwirkung, der Herabsetzung

Tabelle II

Optimale Bedingungen der Polyamidosäuresynthese auf Basis der Addukte des Maleinsäureanhydrids mit aromatischen Verbindungen und 4,4′-Diaminodiphenyläther

Struktur des Dianhydrids	Reaktionstemperatur °C	Konzentration der Ausgangsmonomeren, % (Gewicht)	Synthesedauer, Stunden	Reduzierte Viskosität der 0,5%igen Lösung in Dimethylformamid bei 20°C
	20—25	20	2	1,0
	20—25	25	3—4	0,6
	20—25	25	3—4	0,8
	20—25	25	3—4	0,78
	20—25	20	2—3	0,98
	20—25	30	6—7	0,4

der Polymerkettenbeweglichkeit gemäß ihrer Sättigung mit Imidzyklen verbunden ist.

Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Imidisierung sprechen dafür, daß für Polyamidosäuren, die auf der Basis aliphatischer Amine erhalten wurden, größere Geschwindigkeiten des Reaktionsablaufs als für Polyamidosäuren auf der Basis fettaromatischer und aromatischer Diamine charakteristisch sind. Offensichtlich ist diese Erscheinung mit der größeren Polymerkettenbeweglichkeit im ersteren Fall verbunden.

Die Eigenschaften einiger erhaltenen Polyimide sind in Tab. III angeführt.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die erhaltenen Polymeren an der Luft bis 360—420°C stabil. Die Messung der elektrischen Charakteristiken der Polymeren zeigte, daß sie als Dielektrika benutzt werden können. Da etliche

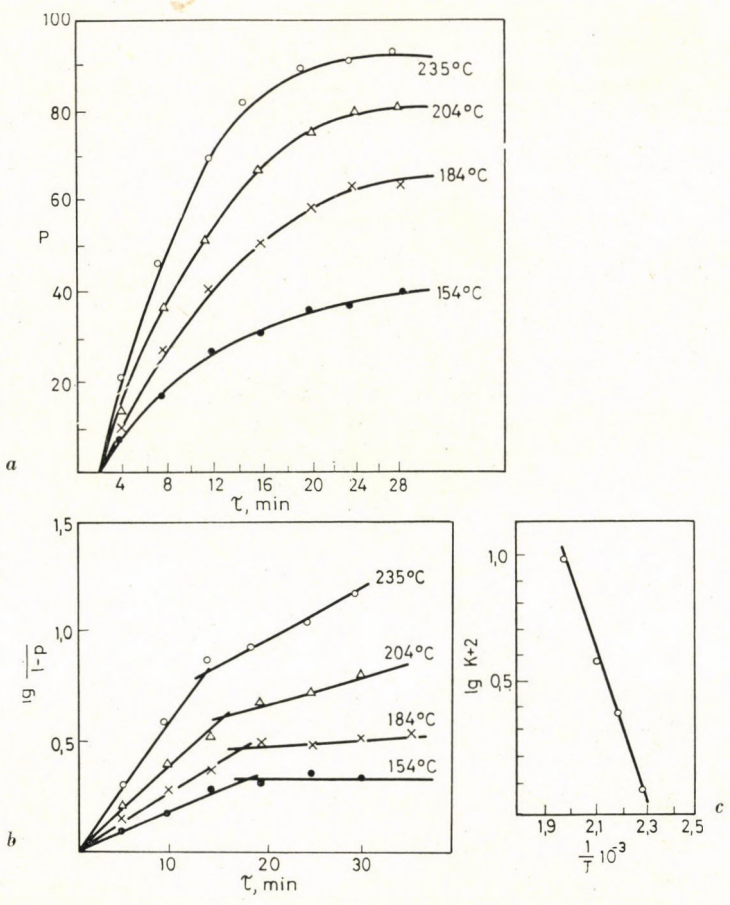
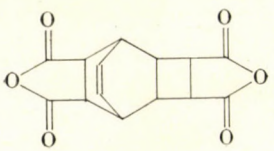
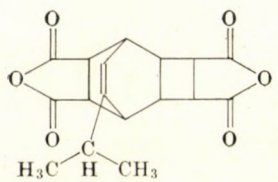
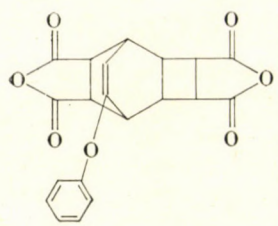
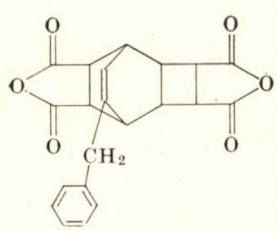
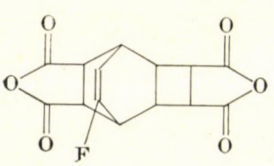


Abb. 7. Kinetische Kurven der PAS-Zyklisierung auf der Basis des Diphenyladdukts und des Maleinsäureanhydrids mit 4,4′-Diaminophenyläther

Tabelle III

Einige Eigenschaften der Polyimide, die auf Basis der Addukte des Maleinsäureanhydrids und verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 4,4′-Diaminodiphenyläther erhalten wurden

Struktur des Dianhydrids	Polyimid-ausbeute %	Temperatur des Zersetzungsbeginns an der Luft	$[\eta]$ in Dimethylsulfoxid dl/g	Zerreißfestigkeit der Filme kg/cm²	Dielektrische Eigenschaften		
					dielektr. Verlust	spezif. Volumen der dielektr. Kopplung	dielektr. Permeabilität
	98,0	400	1,3*	1400	0,001	$1 \cdot 10^{16}$	3,5
	97,8	350	0,45	800	0,0005	$1 \cdot 10^{15}$	2,6
	98,5	420	0,6	1100	0,002	$1 \cdot 10^{15}$	3,1
	98,0	400	0,52	980	0,0015	$1 \cdot 10^{15}$	2,8
	98,6	410	0,8*	1000	0,003	$1 \cdot 10^{16}$	2,4

* wurde in H_2SO_4 bestimmt.

von den erhaltenen Polyimiden in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid usw.) löslich sowie hydrolytisch stabil sind, ist ihre Anwendung als Bindemittel für glasfaserverstärkte Plaste und andere Zwecke möglich.

Neben der Verwendung der Dianhydride der Tetrakarbonsäure in den Acylierungsreaktionen der Amine zur Gewinnung der Polyheteroarylene haben wir es versucht, sie auch zur Acylierung der aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen zur Synthese von Stufen- bzw. leiterartigen Polychinonen zu verwenden, d. h. die in der organischen Chemie weitgehend verwendete Friedel—Crafts-Reaktion in der polymeren Variante durchzuführen.

In der Polymerchemie ist die Acylierung nach Friedel—Crafts wenig verbreitet. Im Schrifttum finden sich Angaben über diese Frage nur spärlich, meistens sind es Patente, die sich auf die Polyketonsynthese durch Acylierung der aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen mit Haloidanhydriden der Dikarbonsäuren beziehen [13—24].

Grundlage unserer Untersuchungen war die allgemein bekannte Acylierungsreaktion des Benzols mit Phthalsäureanhydrid, die zur Antrochinonbildung führt. Es ist nicht schwer, sich vorzustellen, daß der Ersatz des Phthalsäureanhydrids durch das Dianhydrid der Tetrakarbonsäure die Gewinnung von hochmolekularen Verbindungen mit Leiter- oder teilweise Leiterstruktur ermöglicht.

Die Anwendung dieser Reaktion ermöglicht es, nicht nur polygekoppelte Systeme herzustellen, sondern auch die Eigenschaften der letzteren in einem genügend breiten Intervall durch die Veränderung der Struktur des Ausgangsmonomeren zu regulieren. Außerdem muß sich die Anwesenheit der Chinongruppe in jedem Elementarbestandteil auch auf die Reduktions-Oxydations-Eigenschaften auswirken.

Pohl und Mitarb. haben eine Reihe von Leiter-Polychinonen durch Wechselwirkung der Dianhydride der aromatischen Tetrakarbonsäuren mit einer Reihe von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen synthetisiert. Die Synthese wurde durch Erwärmung des Gemisches der Ausgangsmonomeren in Anwesenheit äquimolarer Mengen $ZnCl_2$ bei einer Temperatur von 250—300°C während mehrerer Stunden durchgeführt. Die nach entsprechender Reinigung isolierten hochmolekularen Verbindungen (Ausbeute: 5 bis 50%) waren unschmelzbare schwarze Pulver. Infolge des beträchtlichen Spingehaltes wurden sie Polyacenchinonradikale genannt (PAQR). Ihre Leitfähigkeit lag im Bereich von 10^{-4}—10^{-10} ohm cm^{-1}; sie hatten einen positiven Leitfähigkeits-Temperaturkoeffizienten, dessen Werte im Bereich von 100—300 mV/Grad lagen. Alle erhaltene Polymeren waren in organischen Lösungsmitteln unlöslich [25—27].

Ein rationeller Weg der Synthese solcher Polychinone wäre, unserer Meinung nach, ihre Durchführung über eine Zweistufenmethode mit Gewin-

nung eines löslichen Produktes, der Polyketonsäure in erster Stufe, die analog der *o*-Benzoylbenzoesäure ist. In der zweiten Stufe kann die Polyketonsäure durch gewöhnliche Dehydrozyklisierung in das unlösliche Polychinon umgewandelt werden.

Mit dieser Absicht haben wir die Acylierung der aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen mit Pyromellitsäuredianhydrid nach Friedel—Crafts untersucht. Die Bedingungen, unter denen die Acylierung durchgeführt wurde, waren die für diese Reaktion üblichen: das Molverhältnis der aromatischen Verbindung : Dianhydrid : AlCl war 1 : 1 : 4,4, die Reaktionstemperatur betrug 0—100°, als Lösungsmittel wurden Nitrobenzol und *sym*-Tetrachloräthan verwendet.

Die Reinigung und Isolierung der Polyketonsäuren wurden auch mit den bei der Friedel—Crafts-Reaktion üblichen Methoden durchgeführt [28].

Als wichtigstes Element der Untersuchung muß die Wahl des acylierenden Substrats betrachtet werden.

Es ist bekannt, daß die Einführung des Acylsubstituenten in den aromatischen Kern ihn gegen weitere elektrophile Substitution meistens desaktiviert. Deshalb treten viele aromatische Verbindungen bei der Acylierung nach Friedel—Crafts als monofunktionelle Monomeren auf. Polymere Verbindungen kann man aus ihnen nur bei erhöhten Temperaturen erhalten, was seinerseits günstige Bedingungen für die Dehydrozyklisierung schafft und zur Gewinnung von unlöslichen und unschmelzbaren Produkten führt. Außerdem muß die Erhöhung der Reaktionstemperatur auch zur Störung der Linearstruktur auf Kosten der Laktonstrukturbildung und zum Verlauf von Nebenprozessen führen, die in Anwesenheit des Aluminiumchlorids stattfinden können (Destruktion, Isomerisation, Reduktion u. ä.). Die Störung der strikt linearen Struktur wird natürlich zur Herabsetzung der technischen Werte der Polymeren führen.

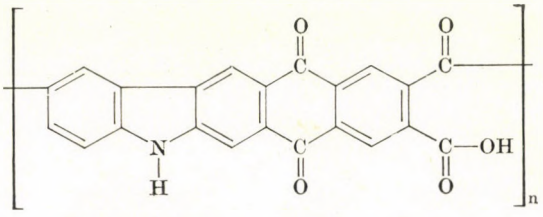
Zur Gewinnung löslicher Polyketonsäuren, die als Ergebnis der Dehydration in lineare zyklische Polychinone übergehen können, muß man zur Acylierung offensichtlich auch aromatische und heterozyklische Verbindungen verwenden, in denen der desaktivierende Einfluß eines Acylsubstituenten herabgesetzt oder aufgehoben wird auf Kosten der Struktureigenheiten oder der Konformation.

Aufgrund von Literaturangaben kann man zu diesem Zweck Diphenyl, Diphenyloxid, Diphenylsulfid, Diphenylmethan, Dibenzyl, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Fluoren und Karbazol verwenden [28—30].

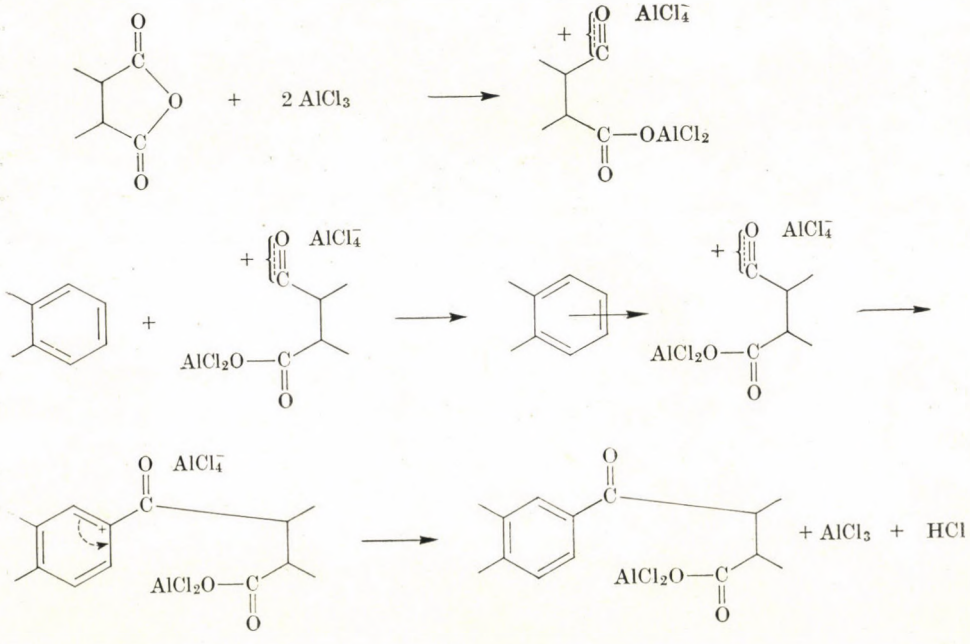
Von den genannten Verbindungen hat Karbazol die größte Reaktionsfähigkeit zur Acylierung. Bei der Acylierung nach Friedel—Crafts entstehen immer Diacylderivate [28—30]. Deshalb wurde Karbazol auch von uns in erster Reihe zur Untersuchung der Anwendungsmöglichkeit der Acylierung zur Synthese der Heteroarylene verwendet.

Im Laufe der Untersuchungen stellten wir die optimalen Bedingungen der Polyketonsäurensynthese mit einer Ausbeute bis zu 70% fest. Die Größe der reduzierten Viskosität betrug 0,15—0,20 dl/g. Die Stoffe waren gut löslich in Amidlösungsmitteln und im Dimethylsulfoxid, sie bildeten leicht lösliche Natriumsalze. Charakteristisch ist eine Anomalie der Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Konzentration.

Aufgrund der Analyseresultate der Elementarzusammensetzung, der IR-Spektroskopie, der Säurezahlbestimmung, der Synthese und Analyse der Modellverbindungen sowie von Literaturangaben vermuten wir, daß die von uns synthetisierten Verbindungen den folgenden Bau haben:



Die Reaktionskinetik wurde untersucht, ihre kinetischen Parameter, die Reaktionsordnung, die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie wurden bestimmt. Die Untersuchungsresultate und die vorhandenen Literaturangaben [31—37] lassen den folgenden Mechanismus der Polyketonsäurebildung vermuten:

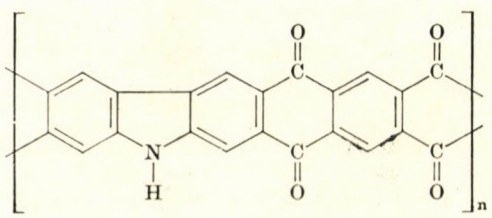


Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Abspaltung des Protons vom σ-Komplex die limitierende Stufe der Reaktion. Diese Angaben stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von OLAH und Mitarb., die den kinetischen Primäreffekt bei der Acylierung deuterierter aromatischer Verbindungen entdeckt haben [38].

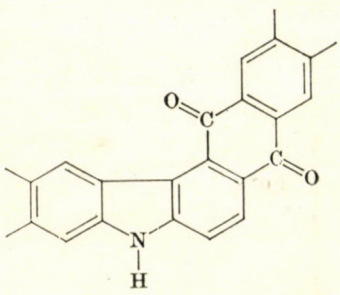
Die Dehydrozyklisierung der Polyketonsäuren, die durch thermische Behandlung im Vakuum (280°C, 10^{-2} mm Hg) durchgeführt wurde, führte zur Gewinnung von Produkten, die schwarze Pulver darstellten, welche bis zu 450°C nicht schmolzen und in organischen Lösungsmitteln sowie in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich waren.

Die IR-Spektroskopie und die Analyseresultate der Elementarzusammensetzung bestätigen die Polychinonbildung.

Die Dehydrozyklisierung der Polyketonsäure kann nicht nur in den Stellungen 2 und 7 des Karbazolrestes mit Linearstrukturbildung (*a*), sondern auch in den Stellungen 4 und 5 mit Bildung der Polychinone von angulärem Bau (*b*) ablaufen:



(a)



(b)

Die Berechnungen der Verteilung der Elektronendichten und der Lokalisationsenergien, die von mehreren Forschern und auch von unseren Institutskollegen durchgeführt wurden, lassen diese Möglichkeit zu [39—42].

Die UV-Spektrenuntersuchung einer Reihe von Modellverbindungen der Monophthaloylkarbazole von linearem und angulärem Bau, die durch PUSCHKAREWA und Mitarb. [43, 44] ausgeführt wurde, spricht jedoch eindeutig dafür, daß die Dehydrozyklisierung der Ketonsäuren auf der Basis von Karbazol zur Bildung von Chinonen mit Linearstruktur führt. Offensichtlich findet das auch in unserem Falle statt. Die von uns erhaltenen Polychinone haben eine hohe Thermostabilität; die Zersetzung an der Luft tritt erst bei 420—430°C ein.

Im EPR-Spektrum der Polychinonproben läßt sich ein schmales Singulett erkennen, die Spinkonzentration macht 10^{16} per g aus.

Die Leitfähigkeit der Polychinone auf der Basis von Karbazol ist 10^{-8} ohm^{-1} · cm^{-1}.

Polychinon kann man leicht durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit in 90%igem wäßrigem Dimethylsulfoxid in Anwesenheit von Natriumhydroxid in die lösliche Leukoform überführen. Dieser Prozeß wird in inerter Atmosphäre bei Zimmertemperatur durchgeführt. An der Luft findet Oxydation und Ausfällung des Polymeren statt.

Die von uns angeführten vorläufigen Ergebnisse sprechen dafür, daß die Polychinone, deren Gewinnung durch Acylierung aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen ermöglicht wird, sehr wertvolle Polymermaterialien sein können.

Bei der Entwicklung der Polychinonsynthesemethoden besteht die Hauptfrage, unserer Meinung nach, darin, das Molekulargewicht der Polychinone zu steigern. Das muß einen wesentlichen Einfluß sowohl auf ihre Betriebs- als auch auf ihre technologischen Eigenschaften ausüben.

Es ist bekannt, daß die meisten Polymeren mit einem komplizierten Kopplungssystem, die durch Methoden der Polykondensation gewonnen werden, ein niedriges Molekulargewicht haben. BERLIN und andere sind der Meinung [45], daß der Grund dafür in der Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des aktiven Zentrums im Laufe des Wachstums des Makromoleküls liegt, die den Kettenabbruch, bei niedrigen Polymerisationsgraden bedingt. Selbst die Erscheinung der Inaktivierung der Reaktionszentren während der Frühstadien der Bildung der polygekoppelten Systeme ist, nach der Meinung dieser Forscher, mit der Bildung fester Assoziaten-Makromolekülbunde, die sich dank der intermolekularen Kräfte der Austauschwechselwirkung der π- und p-Elektronen bilden, verbunden. Bei Erreichung einer gewissen Länge der Kopplungskette wird die Bildung solcher Komplexe energetisch vorteilhaft. Die in solchen Assoziaten-Komplexen befindlichen Reaktionszentren aktivieren sich nicht, dank der intermolekularen Delokalisation und werden wenig zugänglich für das Reagens infolge räumlicher Hindernisse und des Fehlens echter Löslichkeit.

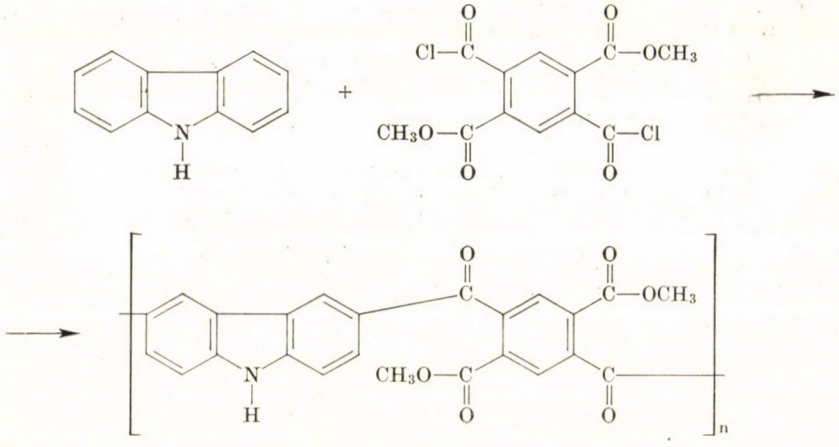
Hieraus wird offensichtlich, daß man neben der Einführung von Faktoren, die die dichte Packung der Makromoleküle verhindern und ihre Löslichkeit verbessern (Volumensubstituente, »Scharnier«-Gruppen), die Synthese muß unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, die die Kopplungsblockbildung ausschließen.

Die Anwesenheit großer Mengen von $AlCl_3$ (4,5—5 Mol pro Mol des Dianhydrids) in dem Reaktionsgemisch schafft jedoch sehr günstige Bedingungen für die Realisierung der intermolekularen Dehydrozyklisierung mit Kopplungsblockbildung. Wie aus den von uns erhaltenen Resultaten hervorgeht, tritt diese Erscheinung bei genügend niedrigen Temperaturen auf.

Das alles überzeugte uns von der Notwendigkeit der Durchführung der Azylierung in Anwesenheit katalytischer Mengen von Metallchloriden.

Es ist bekannt, daß die Azylierung im Prinzip auch in Anwesenheit von Friedel—Crafts-Katalysatoren stattfinden kann. Dazu ist aber eine erhöhte Temperatur notwendig. Außerdem haben ZUCKERVANIK und Mitarb. [46—49] in den letzteren Jahren eine Reihe von Arbeiten über die Azylierung der aromatischen Verbindungen in Anwesenheit von katalytischer Mengen von Metallchloriden durchgeführt.

Als azylierendes Reagens wurde 2,5-Dikarbomethoxyterephthaloylchlorid verwendet. Die Synthese wurde in Nitrobenzollösung durchgeführt. Die Polymerbildung verlief nach dem folgenden Schema:



Beim Fehlen der Katalysatoren gelang es uns nicht, hochmolekulare Produkte zu erhalten, trotz der beträchtlichen Dauer der Synthese und hohen Temperaturen (bis 200°C).

Zu gleicher Zeit führte die Anwendung von 1—3% $FeCl_3$ zur Gewinnung von Polyketonäthern mit der reduzierten Viskosität der 0,5%-igen Lösung im Dimethylsulfoxid von 0,45—0,6 dl/g. Die Temperatur betrug 140—150°C, die Dauer 1,5—8 Stunden.

Die Struktur der Polyketonäther wurde durch die Angaben der IR-Spektroskopie und der Elementaranalyse aufgeklärt.

Als Ergebnis der Polyketonäthernzyklisierung durch thermische Behandlung im Vakuum wurden Produkte gewonnen, deren Struktur und Eigenschaften der Struktur und den Eigenschaften der Polychinone, die durch Karbazolacylierung in Anwesenheit molarer Katalysatormengen gewonnen wurden, analog sind.

Gegenwärtig führen wir Untersuchungen durch die auf die Gewinnung der Polychinone auf der Basis anderer aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen abzielen; ihre chemischen und elektrophysikalischen Eigenschaften sowie der Acylierungsmechanismus in Anwesenheit von katalytischen

Mengen von Metallchloriden werden untersucht. Außerdem begannen wir Untersuchungen über die Verwendung der Dianhydriden der alizyklischen Tetrakarbonsäuren zur Polychinonsynthese, von denen im ersten Teil des Referats die Rede war.

LITERATUR

[1] Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков: «Наука» Л. 1968 г.
[2] В. В. Коршак, Теплостойкие полимеры «Наука» М., 1969 г.
[3] С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, В. П. Деревянченко: Известия АН КазССР, сер. хим. 6, 51, 1968 г.
[4] О. А. Алмабеков, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков: Труды ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук АН КазССР. Синтез и исследование полимеров, часть 3, Из-во «Наука», Алма-Ата, 1970 г.
[5] Zhubanov, B. A., Almabekov, O. A., Lyubchenko, N. P.: Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Preprint, VI, 1/II, 1959
[6] Angus, H. J., Bryce-Smyth, B. D.: Proc. Chem. Soc., **2,** 356 (1959)
[7] Gvaveusten, E. L., Taylor Rao, I. W.: J. Am. Chem. Soc., **83,** 1705 (1961)
[8] Bower, J., Tnost, J. W.: J. Polymer. Sci., **A—1,** 3153 (1963)
[9] Э. И. Хофбауэр: Автореферат кандидатской диссертации, М., 1966
[10] Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбауэр: ВМС, IOA, 7, 1511, 1968 г.
[11] Hauc, J. E., Beidorff, A. B.: U.S.Pat. 28. II. 548 (1957)
[12] Г. И. Бойко, Б. А. Жубанов: Высокомолек. соед. 7 В, 554, 1973
[13] US, 3065205, 1962
[14] Brit., 971227, 1964
[15] Michel, R. H., Murphey, W. A.: J. Polymer Sci., **55,** 741 (1961)
[16] US, 35 16966, 1970
[17] US, 3524833, 1970
[18] Brit., 1086091, 1963
[19] US, 2128734, 1970
[20] US, 3637592, 1970
[21] Brit., 1060611, 1970
[22] Niederland, 669509, 1970
[23] Belg., 689609, 1970
[24] Hensen, F. C., Yoger, B.: J. Polymer. Sci., 1972, B 10, № 9, 715 (1972)
[25] Pohl, H. A., Engelhardt, E. H.: J. Phys. Chem., **66,** 2085 (1962)
[26] Pohl, H. A., Opp, D. A.: J. Phys. Chem., **66,** 2121 (1962)
[27] Pohl, H. A.: Modern Aspects of the Vitreous State, London, 2, 72—113, 1962
[28] Ч. Томас: Безводный хлористый алюминий в органической химии, М., Госхимиздат, 1955
[29] Peto, A. G.: Friedel—Crafts and Related Reactions. Ed. by Olah, G. New York, London, 1965, v. III, 535
[30] Gore, P. H.: Friedel – Crafts and Related Reactions, Ed. by Olah, G. New York, London, 1965, v. III, 3
[31] Mitchell, D., Plant, S.: J. Chem. Soc., **1936** (1295)
[32] Jensen, F., Goldman, G.: 9 Friedel—Crafts and Related Reactions. Ed. by G. Olah, New York, London, 1965, v. III, 1003
[33] Olivier, M. S.: Rec. trav. Chim., **37,** 215 (1918)
[34] Steele, B. D.: J. Chem. Soc., **83,** 1470 (1903)
[35] Brown, H. C., Marino, C., Stock, L. M.: J. Am. Chem. Soc., **81,** 3310 (1959)
[36] Brown, H. C., Marino, C.: J. Am. Chem. Soc., **81,** 5611 (1959)
[37] Д. К. Салтыбаев, С. С. Кожабеков, З. А. Шишкина, В. Г. Гуцалюк, Б. А. Жубанов: «Известия АН Казахской ССР, серия химическая», 1972, № 6, 48
[38] Olah, G., Kuhn, S. J., Flood, S. H., Hardic, B. A.: J. Am. Chem. Soc., **86,** 2203 (1964)
[39] Longuet, H. C.—Higgins, Coulson, C. A.: Trans. Far. Soc., **43,** 87 (1947)
[40] Brown, R. D., Coller, B. A. W.: Austral. J. Chem., **12,** 59 (1959)
[41] Fukui, K., Yonesowa, T., Nagata, C., Shingu, H.: J. Chem. Phys., **22,** 1433 (1954)
[42] С. С. Кожабеков, З. А. Шишкина, В. Г. Гуцалюк, Б. А. Жубанов, Д. К. Салтыбаев: в печати

[43] Б. И. Омельченко, З. В. Пушкарева: «Ж. орг. химии», 1958, 2706
[44] Л. А. Цой: Канд. диссертация, Алма-Ата, 1963
[45] А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Крепцев, Г. В. Хуторова: Химия полисопряженных систем, М., «Химия», 1972
[46] И. П. Цукерваник, М. Г. Яничкин: «Узбекский химический журнал», 1961, № 2, 68
[47] И. Н. Замзина, И. П. Цукерваник: «Узбекский химический журнал», 1966, № 2, 697
[48] Г. Г. Голустьян, И. П. Цукерваник: «Журнал общей химии», 1478, 34, 1964
[49] Н. Г. Сидорова, А. П. Бокова, И. П. Цукерваник: «Журнал органической химии», 1968, 4, 1958

B. A. Schubanow
G. J. Bojko
O. A. Almabekow
D. K. Saltibalew

Institut der Chemischen Wissenschaften
der Akademie der Kas. SSR,
SU, Alma-Ata 480100, Krasina 106.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 345—371 (1974)

ÜBER DEN HEUTIGEN STAND UND DIE ENTWICKLUNGSPERSPEKTIVEN DER POLYKONDENSATIONSCHEMIE*

V. V. KORSCHAK

(Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau)

Eingegangen am 5. Juli 1973

Im vorliegenden Bericht werden der heutige Entwicklungsstand der Polykondensationschemie und Hauptrichtungen der diesbezüglichen wissenschaftlichen Untersuchungen behandelt. Eine kurze historische Übersicht geht dem Abschnitt voran, der den modernen Stand der industriellen Produktion von Polykondensationspolymeren behandelt. Danach wird die Polykondensation definiert, und es folgt die allgemeine Charakterisierung verschiedener Polykondensationsreaktionen und deren Besonderheiten. Eingehend werden Besonderheiten der Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtspolykondensation beschrieben, und der Unterschied in den Grundgesetzmäßigkeiten dieser Prozesse wird hervorgehoben.

An einigen Beispielen werden Besonderheiten verschiedener Arten der Polykondensationsprozesse und ihre Grundgesetzmäßigkeiten gezeigt: Wege zur Kontrolle der Molmaße, der Reaktionsmechanismus sowie der Aufbau der entstehenden Makromoleküle, insbesondere die Ausbildung von anomalen Bausteinen in den Makromolekülen. Es wird der Einfluß des Mediums bei einer akzeptor-katalytischen Polykondensation auf den Reaktionsmechanismus und die spezifischen Eigenschaften der stereospezifischen Polykondensation erörtert, die stereoreguläre Polykondensationspolymere liefert. Anschließend wird versucht, das behandelte Material zusammenzufassen. Es werden die Aufgaben der wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Polykondensationsgebiet formuliert, die sich die Erweiterung der Synthesemöglichkeiten bei dieser Methode und die Herstellung von in der Praxis wichtigen Polymeren zum Ziel setzen.

Einleitung

Die erste Mitteilung über die Verwendung der Polykondensation zur Synthese von Polymeren wurde im Jahre 1833 veröffentlicht, als GAY-LUSSAC und PELOUZE erstmalig den synthetischen Polyester durch Polykondensation der Oxysäure erhielten [1]. Von diesem Moment an nahm die Zahl von Publikationen, die verschiedene Möglichkeiten der Synthese von Polymeren mittels der Polykondensationsprozesse behandelten, von Jahr zu Jahr zu. So wurde 1835 das Azetaldehydharz von LIEBIG [2] hergestellt, 1847 synthetisierte BERZELIUS [3] den ersten verzweigten Polyester, 1859 wurde von BUTLEROV [4] Polyformaldehyd durch Polykondensation von Methylenjodid erhalten. Im Jahre 1872 wurde von BAYER [5] zum ersten Mal die Synthese des Phenolformaldehyd-

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkommission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 9.—14. April, 1973).

polymeren aus Phenol und Formaldehyd durchgeführt, das von einigen Forschern weiter untersucht wurde. Auf dieser Basis gründeten BACKELAND [6] und PETROV [7] die industrielle Produktion der Phenolformaldehydpolymeren.

Die Untersuchungen von CAROTHERS [8] an der Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen und Glykolen ist eine wichtige Entwicklungsetappe in der Polykondensationschemie. Polysiloxane, die von ANDRIANOV [9] im Jahre 1937 entdeckt wurden, führten zur Herausbildung eines neuen Zweiges der Polykondenzation, zur Synthese von Polymeren mit anorganischen Hauptketten im Molekül [10]. In den nachfolgenden Jahren kann man eine stetig wachsende Zahl der Untersuchungen feststellen, die den Fragen der Polykondensation gewidmet sind [11, 12].

Die Polykondensation als ein synthetischer Prozeß hat der Wissenschaft und Technik eine sehr große Menge von Polymerstrukturen gegeben und eine wichtige Rolle in der Gestaltung der Grundvorstellungen der Polymerenchemie gespielt [11, 12]. Es soll betont werden, daß Polykondensationsprozesse als Methoden zur Synthese von Naturpolymeren von großer Bedeutung sind, weil viele wichtigste Biopolymere, wie Eiweiße, Nucleinsäuren, Naturkautschuk, Cellulose, Stärke, Glykogen, Chitin, Pentosan und viele andere Polymere sowie auch Fermente, Enzyme, und Hormone, in lebenden Organismen durch verschiedene Polykondensationvorgänge entstehen, was demnach zeigt, wie oft dieser Prozeß in der Natur vorkommt. Die intensive Entwicklung der Polykondensationsprozesse und der auf diesem Gebiet vorgenommenen Untersuchungen widerspiegelt sich in verschiedenen Symposien und Tagungen wider. Zu guter Tradition sind nun die wissenschaftlichen Zusammentreffen der Gelehrten der sozialistischen Länder geworden. Drei Symposien sind bereits durchgeführt worden, und jetzt sind wir bei dem vierten zugegen. Allerlei Konferenzen, auf denen Probleme der Polymerenchemie erörtert werden, behandeln auch viele Arbeiten, in denen die Polykondensationsprozesse besprochen und die dadurch erhaltenen Polymeren untersucht werden.

Eine große Zahl wissenschaftlicher Institutionen und Forscher befassen sich mit dem Studium der Polykondensationsprozesse und ihrer Anwendung zur Synthese verschiedener Polymeren.

Industrielle Herstellung der Polykondensationspolymeren

Die Polykondensationsprozesse spielen heute in der Industrie eine recht große Rolle. Es ist zu beachten, daß die Kunststoffindustrie zu ihrer Zeit als eine Industrie auf der Basis der Polykondensationsprozesse entstanden ist; und erst später sind in immer zunehmendem Maße industrielle Verfahren zur Polymersynthese durch Polymerisation aufgekommen. Die ersten industriellen synthetischen Produkte waren Phenolformaldehydpolymere, die 1909—12

von BACKELAND und PETROV erhalten wurden, dann erschienen Glyptale, und 1920 Carbamide. Polymerisationspolymere wurden im großen Maßstab erst in den dreißiger Jahren produziert. Gegenwärtig spielen die Polykondensationspolymere auch eine bedeutende Rolle in der Industrie. In Tab. I ist die Weltproduktion der wichtigsten Polykondensationspolymeren gezeigt.

Tabelle I

Weltproduktion der wichtigsten Polykondensationspolymeren in Tt.

Kunststoff	1960	1965	1970	1975*
Phenoplaste	700	1100	1600	2 600
Carbamide	600	1230	2050	3 000
Polyamide	406	1004	1897	3 800**
Polyester	123	460	1643	4 600**
Insgesamt	1829	3794	7190	14 0000
In Prozenten bezogen auf 1960	100	207	393	765

* Prognose
** Prognose für 1980

Wie aus Tab. I ersichtlich ist, verdoppelt sich die Produktion der Polykondensationspolymeren alle fünf Jahre. Hier sind die Angaben nur an diesen vier auf diesem Gebiet wichtigsten Polymeren angegeben, weil der Anteil vieler anderer Polymerer in der Industrie bei weitem kleiner ist. Dazu gehören Alkylpolymere, Epoxide, Polyorganosiloxane, Polyarylate, Polycarbonate, Polyphenylenoxide, Polyimide, Polyelementorganosiloxane und andere. In der Gesamtproduktion nehmen also die nach Polykondensationsverfahren hergestellten Polymeren einen breiten Raum ein, und ihre Bedeutung ist recht groß.

Definition der Polykondensation

Wenn wir die Polymeren in Polymerisations- und Polykondensationspolymere einteilen, soll man den formalen Charakter solch einer Einteilung berücksichtigen, nicht nur hinsichtlich des Sinnes, den wir diesen Termini verleihen, sondern auch in bezug auf die Tatsache, daß sich zur Zeit, unabhängig von der Benennung, eine immer größer werdende Gruppe von Polymeren abzeichnet, die sich infolge gleichzeitiger Verwendung der Polymerisations- und Polykondensations-reaktionen bilden. Dazu gehören z. B. ungesättigte Polyester, die in der ersten Stufe durch Polykondensationsreaktionen

erhalten und in der letzten durch Polymerisation an ihre ungesättigten Doppelbindungen ausgehärtet werden. Genauso werden Polyesterurethane in der ersten Stufe als Polykondensationsprodukte in Form verzweigter Polyester erhalten, und in der nachfolgenden Stufe stellen sie schon Produkte der Copolymerisation dieser Polyester mit Diisozyanaten dar. Dasselbe gilt gewissermaßen für Epoxyde. Diese Einteilung ist also einigermaßen formal, was allerdings immer berücksichtigt werden soll.

CAROTHERS [13], dessen Arbeiten eine wichtige Entwicklungsetappe in der Polykondensationschemie bilden, hat zum erstenmal eine umfassende Definition dieses Prozesses gegeben.

CAROTHERS bezeichnete die Polymerisation als Additionspolymerisation, und die Polykondensation als Kondensationspolymerisation. Zur letzteren zählte er die Reaktionen der Polymersynthese, die unter Bildung niedermolekularer Produkte ablaufen, was unterschiedliche Zusammensetzung der Ausgangssubstanz und des Polymeren bedingt.

FLORY [14] hat eine andere Definition der Polykondensation (der Kondensationspolymerisation) vorgeschlagen, indem er darin Prozesse einbegriffen hat, bei denen die Reaktion zwischen zwei funktionellen Gruppen unter Bildung einer in Ausgangsmonomeren nicht vorkommenden Bindung erfolgt.

Diese Definition hat er mit der Überlegung ergänzt, daß zu Kondensationspolymeren auch die Polymeren gezählt werden sollen, die bei Depolymerisation (z. B. bei der Hydrolyse) Monomere ergeben, deren Zusammensetzung sich von der des Grundbausteines unterscheidet.

Einige Autoren bezeichnen als Polymerisation nur solche Polyreaktionen wie Vinyl- und Ringpolymerisation, alle anderen aber betrachten sie als Polykondensation. Ähnliche Ansichten wurden von FLORY [15], ALTENBURG [16], BILLMEYER [17] sowie SOKOLOV [18] geäußert.

FLORY [15] zählt zur Polykondensation auch solche Reaktionen wie die Polymerisation von N-Carbanhydriden [19], die Reaktion von Diisozianaten mit Glykolen oder Diaminen [20], die Addition von Dithiolen an Diolefine [21], indem er nicht nur von der Besonderheit der Monomerreaktion, sondern auch von der Struktur der sich bildenden Polymeren ausgeht, was selbstverständlich auch eine Verwirrung anstiftet, weil öfters dasselbe Polymere, je nach den angewandten Monomeren und Reaktionsbeidungen, sowohl durch Polymerisation wie auch durch Polykondensation hergestellt werden kann]22].

ALTENBURG [16] betrachtet die Polyaddition als eine der Arten der Polykondensation, bei der die niedermolekularen Produkte im voraus abgespalten werden. Das ähnliche kinetische Bild ist jedoch hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß sich in beiden Fällen an dem Prozeß zwei Ausgangsprodukte beteiligen, was letztlich den Einfluß des Überschusses an Ausgangssubstanzen auf das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung u.a. bedingt.

SOKOLOV [18] betrachtet als Polykondensation solche Reaktionen der Polymersynthese, bei denen nach jedem Wachstumsakt der Polymerkette die Reaktionszentren der Monomeren verschwinden.

So eine breite Auffassung der Polykondensation führt dazu, daß sich spezifische Besonderheiten dieses Prozesses im Meer der verschiedenen polymerisationsartigen Reaktionen verlieren.

Das Klassifizierungsproblem ist seiner Natur nach selbstverständlich eine Formsache und muß auf dem Wege gegenseitiger Vereinbarung gelöst werden, jedoch auch in diesem Fall müssen gewisse, gemeinsam zu erarbeitende Prinzipien zugrunde gelegt werden.

Bevor wir auf diese Frage übergehen, soll darauf hingewiesen werden, daß eine stürmische Entwicklung der Polymerenchemie und ihrer Avantgarde, der synthetischen Polymerenchemie, eine große Anzahl neuer Reaktionen erzeugt hat, die aus niedermolekularen Substanzen hochmolekulare Verbindungen erhalten lassen. Der Forscher gerät daher oft in eine Sackgasse, wenn er die Frage zu lösen versucht, zu welchem Typ diese oder jene Reaktion gehört, zur Polymerisation oder zur Polykondensation. Einige Autoren sondern neue Gruppen der Synthesereaktionen ab, wie z. B. Polyadditionsreaktionen, die oft als eine neue dritte Art der Polymerbildungsreaktionen betrachtet werden.

Daraufhin soll bemerkt werden, daß es leider gegenwärtig in der Polymerenchemie mit der Terminologie ungünstig steht, was die Bedeutung einiger Begriffe undeutlich macht. Ein schlagendes Beispiel dafür kann das Wort »Modifikation« sein, das im so weiten Sinn gebraucht wird, daß es seinen realen Inhalt verloren hat, weil man beliebige Eingriffe an Polymeren mit diesem Wort bezeichnet.

Es ist klar, daß für Polykondensation und Polymerisation die aus recht allgemeinen jedoch wenigen Wörtern bestehenden Definitionen notwendig sind, die nicht nur die zur Zeit bekannten Reaktionen der Polymerbildung umfassen, sondern auch eine neue Reaktion, die in der Zukunft möglich erscheinen kann, einschließen lassen.

Es wäre deshalb zweckmäßig, bei der Klassifizierung der Polyreaktionen den Typ der verwendeten Reaktion, und zwar Addition oder Substitution, zum Ausgangspunkt zu nehmen, wie es in der organischen Chemie der Fall ist [23, 24]. Dementsprechend sollen die Polymerbildungsreaktionen auf der Basis chemischer Umwandlungen des Additions-Typs als Polymerisationsreaktionen betrachtet werden, und den Prozeß kann man schematisch folgenderweise darstellen:

$$xR-CH=CH_2 \longrightarrow -(-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-)_x-$$

Synthesereaktionen auf der Basis der Substitution sollen zur Polykondensation gezählt werden, was allgemein folgenderweise beschrieben werden

kann:

$$xa-A-a + xb-B-b \longrightarrow -(-A-B-)_x + 2xab$$

In diesem Zusammenhang scheint uns die Verwendung der von CHAROTHERS [13] vorgeschlagenen Termini »Kondensationspolymerisation« und »Additionspolymerisation« nicht ratsam zu sein, weil sie zur genauen Bezeichnung des Prozesses wenig beitragen.

Wir sind auch der Meinung, daß die Polyadditionsreaktionen als eine aparte und selbständige Art der Polymersynthese nicht abgesondert und die Reaktionen dieser Gruppe als eine der Arten der Polymerisationsprozesse betrachtet werden sollen, z. B. als »Migrationspolymerisation«, wenn sie von Wasserstoffübertragung begleitet werden.

Allgemeine Charakterisierung der Polykondensation

Polykondensationsprozesse unterscheiden sich wesentlich von Polymerisationsprozessen. Deswegen möchte ich, bevor ich zur Betrachtung einzelner Reaktionen des Polykondensations-Typs übergehe, in den Hauptzügen die Polykondensation charakterisieren und sie mit den Polymerisationsprozessen vergleichen. Vor allem ist die große Universalität der Polykondensationsprozesse und die infolgedessen große Vielfältigkeit der mit ihrer Hilfe erhaltenen Strukturen su beachten. Die bei der Polymerisation entstehenden polymeren Strukturen sind nicht so vielfältig wie die Strukturen, die sich bei der Polykondensation bilden. Darauf ist es zurückzuführen, daß die Polymerisationsprozesse weitaus größere Beschränkungen haben, unter denen die Gleichartigkeit der bei der Polymerisation verwendeten Gruppen die wichtigste ist. Unter Polymeren, die durch Polykondensation gewonnen werden, finden wir eine große Gruppe von Substanzen, die eine Reihe wichtiger spezifischer Eigenschaften besitzen. Das sind in erster Linie Polymere, die hohe Thermobeständigkeit haben, elektroleitende Polymere, physiologisch aktive Polymere usw. Obwohl die Zahl der sich gegenwärtig mit der Polykondensation befassenden Forscher im Vergleich zur Polymerisation kleiner ist, kann man die Effektivität ihrer Arbeit auf dem Synthesegebiet doch recht hoch schätzen. Ein Vergleich der Zahl der wissenschaftlichen Publikationen ergibt etwa 50% für Polymerisations-, 30% für Polykondensations- und 20% für Polymermodifikationsarbeiten [25]. Wenn wir aber die in verschiedenen Publikationen beschriebenen polymeren Verbindungen verfolgen, so stellt sich heraus, daß trotz der größeren Zahl der Forscher und größeren Ausgaben auf dem Polymerisationsgebiet etwa 66% neuer Polymerer mittels der Polykondensation erhalten werden. Nur 23% neuer polymerer Stoffe werden durch Polymerisationsreaktionen und 11% durch Modifikation gewonnen. Das ist auch sehr beachtens-

wert. Wenn man also annimmt, daß jährlich über die Synthese von etwa 50 000 neuen Polymeren berichtet wird, so werden etwa 30 000 darunter durch Polykondensation hergestellt. Und noch eines — ich würde sagen, das wichtigste — besteht darin, daß die Zahl einzelner Arten der chemischen Reaktionen in beiden Prozessen sehr verschieden ist. Die Polymerisation verfügt praktisch über zwei chemische Prozesse für Polymersynthese: Addition an eine Doppel- oder Dreifachbindung zwischen zwei Atomen oder Addition an Ringe. Das sind eigentlich zwei Reaktionstypen, die bei den Polymerisationsprozessen breite Anwendung finden. Was die Polykondensation angeht, so werden hier heutzutage schon Dutzende chemische Reaktionen benutzt, und die Zahl der zu dieser Synthese herangezogenen Reaktionen vergrößert sich von Jahr zu Jahr um viele neue Prozesse. Das sind also einige allgemeine Bemerkungen, die ich als notwendig erachte, um die eine Polykondensation kennzeichnenden Unterscheidungsmerkmale hervorzuheben. Später werde ich einige chemische Reaktionen dieses Typs anführen, die große Vielfältigkeit chemischer Umwandlungen in Polykondensationsprozessen charakterisieren.

Arten der Polykondensation

Die Hauptbesonderheit des Polykondensationsprozesses besteht darin, daß es eine Substitutionsreaktion ist: 1) es reagieren zwei Ausgangssubstanzen mit verschiedenen funktionellen Gruppen

$$xa{-}A{-}a + xb{-}B{-}b \longrightarrow a{-}(-AB-)_{\overline{x}}b + 2(x-1)ab$$

2) es reagiert nur eine verschiedene funktionelle Gruppen enthaltende Ausgangssubstanz:

$$xa{-}M{-}b \longrightarrow a{-}(-M-)_{\overline{x}}\, b + (x-1)ab$$

Die gegenwärtigen Untersuchungen an Polykondensationsprozessen haben zur Herausbildung zweier großer, sich stark voneinander unterscheidender Gruppen chemischer Umwandlungen des Polykondensationstyps geführt. Wir haben sie als Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtspolykondensation bezeichnet [26]. Weiter unten, in Tab. III, sind einige chemische Reaktionen angeführt, die zur Gleichgewichtspolykondensation gehören. Das sind bei hohen Temperaturen verlaufende Reaktionen wie Polyveresterung, Polyamidierung, Polyazinierung, Polykoordination, Polyumarylierung, Polyanhydridisieren u. a.

Tab. IV zeigt einige Nichtgleichgewichtspolykondensationsreaktionen. Es soll betont werden, daß die Zahl chemischer Prozesse, die als Nichtgleichgewichtspolykondensation betrachtet werden, von Tag zu Tag stark anwächst.

Und wenn zuerst solche Reaktionen nicht so häufig vorgekommen sind, gewinnt man jetzt den umgekehrten Eindruck, daß heutzutage eine weitaus größere Zahl der Nichtgewichtsprozesse des Polykondensationstyps im Vergleich zu Gleichgewichtsprozessen bekannt ist, obwohl alle unsere Kenntnisse über Polykondensationsprozessen ihren Ausgang den Untersuchungen an Reaktionen des Gleichgewichtstyps genommen haben.

Die Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtspolykondensationen unterscheiden sich durch das Maß der Reversibilität oder Irreversibilität des der gegebenen Reaktion zugrunde liegenden chemischen Prozesses. Mit anderen Worten ist es das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der direkten und umgekehrten Reaktion, weil die Gleichgewichtskonstante die Hauptcharakteristik ist, die es ermöglicht, den Polykondensationsprozeß zu klassifizieren [27—31]. Das zeigt folgende Reaktion:

$$xa - A - a + xb - B - b \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [A - B]_x + 2xab$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Tabelle II

Gleichgewichtskonstanten einiger Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtspolykondensationen

Polykondensationstyp	Reaktion	Ausgangssubstanzen	Gleichgewichtskonstante	Lit.
Gleichgewichtspolykondensation	Polyveresterung	Pentamethylenglykol + Adipinsäure	6,00	32
	Polyveresterung	Di-(β-oxyäthyl)-terephthalat	4,90	33
	Polyamidierung	ω-Aminoundekansäure	8,88	34
	Polykoordination	Berilliumacetylacetonat + *n,n*-Bis-(acetoacetylphenyl) oxyd	4,00	35
Nichtgleichgewichtspolykondensation	Polyveresterung	Dian + Säuredichlorid des *n,n'*-Dicarboxy-diphenyl-2,2'-propans	$4{,}74 \cdot 10^3$	36
	Veresterung	Phenol + Benzoylchlorid	$4{,}84 \cdot 10^3$	37, 38
	Polyhydrazidieren	Dihydrazid der Diphenyloxyd-dicarbonsäure + Diphenyl-oxyddicarbonsäuredichlorid	$1 \cdot 10^{25}$	76
	Polyamidierung	Pyromellytsäureanhydrid + 4,4'-Diaminodiphenyläther	$1 \cdot 10^5$	

In Tab. II sind einige Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtspolykondensationen mit ihren Gleichgewichtskonstanten angeführt.

Bei der Betrachtung dieser Tabelle fällt sofort ein großer Unterschied zwischen Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionstypen auf. Die Gleichgewichtspolykondensation hat niedrige Konstanten, während bei der Nichtgleichgewichtspolykondensation die Gleichgewichtskonstanten in der Regel recht groß sind. Zwischen diesen zwei Polykondensationstypen besteht also ein sehr großer Unterschied; zweckmäßig scheint darum die Einteilung Polykondensationsprozesse in zwei Gruppen [27, 28].

Gleichgewichtspolykondensation

Die Gleichgewichtspolykondensation wurde unter den Prozessen dieses Typs eingehender untersucht. Bei einigen chemischen Reaktionen der Gleichgewichtspolykondensation sind die Kinetik und der Mechanismus der dabei verlaufenden Vorgänge detailliert erforscht. Viele Reaktionen finden breite industrielle Anwendung bei der Herstellung von Polyamiden, Polyestern und anderen Polymeren. Diese Reaktionen sind in der Monographie [11] beschrieben und deswegen erübrigt sich hier ihre nähere Betrachtung.

In Tab. III sind einige Gleichgewichtspolykondensationsreaktionen angegeben. Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß es sich hier hauptsächlich um Reaktionen der Dicarbonsäuren oder ihrer Ester mit Glykolen, Diaminen, Dicarbonsäuren, sowie auch die der Dialdehyden mit Hydrazin und Diaminen handelt. Weiterhin finden wir auch Umarylierungs- und Polykoordinationsreaktionen.

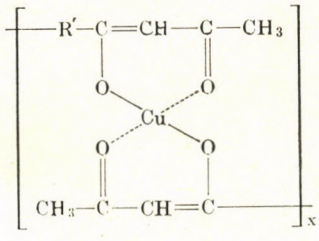
Diesen Prozessen liegen Elementarreaktionen des Gleichgewichtstyps zugrunde: Veresterung, Amidierung, Dehydration, Chelatbildung, Azinierung usw.

Um den Unterschied zwischen den beiden Reaktionstypen noch mehr hervorzuheben, muß man hinzufügen, daß die Gleichgewichtspolykondensation auch dadurch gekennzeichnet wird, daß neben der reversiblen Hauptreaktion der Polymersynthese auch eine Reihe von reversiblen Nebenreaktionen abläuft. Diese Reaktionen erfolgen zwischen wachsenden Makromolekülen, die sich auf verschiedenen Entwicklungsstufen befinden sowie zwischen diesen und den Ausgangsstoffen. Die Reaktion zwischen den Polymermakromolekülen ist darunter besonders wichtig. Falls sie zwischen verschiedenen Polymeren stattfindet, entsteht ein Copolymeres.

Um die große Bedeutung dieser Reaktion zu illustrieren, wird in Abb. 1 gezeigt, wie sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mit der Erhitzung ändert [39].

Tabelle III

Einige Reaktionen der Gleichgewichtspolykondensation [11]

No	Reaktion	allgemeine Reaktionsgleichung
1	Polyveresterung	$x\text{HOOCRCOOH} + x\text{HOR'OH} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{CORCO}-\text{OR'O}-]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{R'OOCRCOOR'} + x\text{HOR''OH} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{CORCO}-\text{OR''O}-]_x + 2x\text{R'OH}$
2	Polyamidierung	$x\text{HOOCRCOOH} + x\text{H}_2\text{NR'NH}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{CORCONHR'NH}-]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{R'}-\text{OOCRCOOR'} + x\text{H}_2\text{NR''NH}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{CORCO}-\text{NH}-\text{R''}-\text{NH}-]_x + 2x\text{R'OH}$
3	Polyazinierung	$\text{O}=\text{CHRCH}=\text{O} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$
4	Polyanhydridisieren	
5	Polyarylieren	$x\text{HOOCRCOOH} \rightleftharpoons [-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-]_x + x\text{H}_2\text{O}$
6	Polykoordination	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x + x\text{C}_6\text{H}_6$
7	Polyacetylieren	$x\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R'CO}-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ $x(\text{RCOO})_2\text{Cu} \rightleftharpoons 2x\text{RCOOH} +$ 
8	Polyhydrazonieren	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} [(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}]_x$ $\text{H}_2\text{NNHArNHNH}_2 + \text{OCH}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{CHO} \longrightarrow$ $\longrightarrow [-\text{Ar}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-]_x$

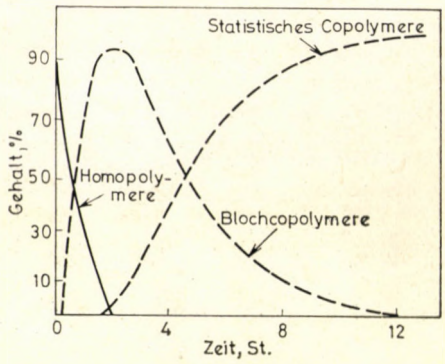


Abb. 1

Nichtgleichgewichtspolykondensation [12]

Die Nichtgleichgewichtspolykondensation ist ein Gebiet der Chemie, das erst in der letzten Zeit die konzentrierte Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat. Infolgedessen befinden sich unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet noch im Prozeß einer stürmischen Entwicklung, und erst jetzt gestalten sich methodische Wege zur Deutung der Hauptgesetzmäßigkeiten der Nichtgleichgewichtsreaktionen. Charakteristisch für die Nichtgleichgewichtspolykondensation ist eine viel größere Zahl chemischer Prozesse als bei der Gleichgewichtspolykondensation. Neben den oben erwähnten Polyveresterungs- und Polyamidierungsreaktionen finden wir hier verschiedene Substitutionsreaktionen, einschließlich Oxydation, Dehydrierung, Dehydratisierung und andere Prozesse [12].

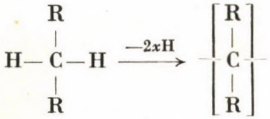
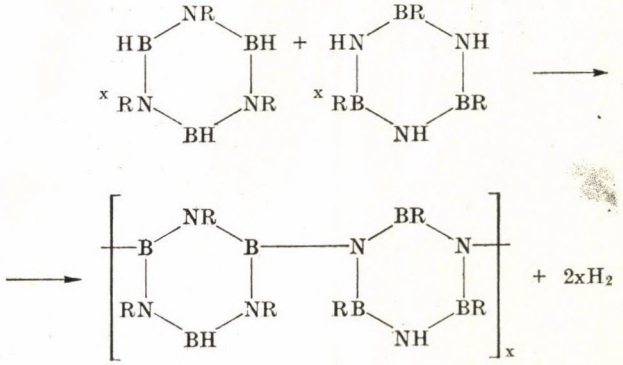
Die all diesen Prozessen zugrunde liegenden Reaktionen sind Nichtgleichgewichtsvorgänge, was auch den Charakter des Prozesses und die ihm eigenen Gesetzmäßigkeiten bestimmt. In Tab. IV sind einige Nichtgleichgewichtspolykondensationsreaktionen angeführt. Eine große Gruppe bilden die Reaktionen, die die Substitution an Haloidatomen bei der Einwirkung von Bisphenolen, Diaminen, Polysulfiden u. a. darstellen. Als Haloidderivate wurden hier Carbonsäuredichloride, Dichlorsilane, Arylsulfochloride, Dichloralkyle und derartige Verbindungen benutzt. Die Reaktionen zwischen diesen Ausgangsstoffen lassen sich sowohl im geschmolzenen Zustand (in der Masse) als auch in Lösung und Emulsion vornehmen. Besonders beachtenswert sind Grenzflächen- und Niedertemperaturpolykondensationen [40—42].

Als Ausgangsstoffe dienen in diesem Fall Dicarbonsäurechloride. Mit Bisphenolen ergeben sie Polyarylate: (Siehe S. 360) wie z. b. Polyphenolfluorenterephthalat.

Mittels dieser Reaktion, die sich auch in Lösung beim Erhitzen durchführen läßt, wurden viele neue Polyarylate erhalten [43]. Unter diesen, sowie

Tabelle IV

Einige Arten der Nichtgleichgewichtspolykondensation

No	Benennung der Reaktion	Reaktionsgleichung
1	2	3
1	Polyveresterung	$x\mathrm{ClCORCOCl} + x\mathrm{HOArOH} \rightarrow$ $\rightarrow [-\mathrm{CORCO-OArO}-]x + 2x\mathrm{HCl}$
2	Polyamidierung	$x\mathrm{ClCORCOCl} + \mathrm{H_2NArNH_2} \rightarrow$ $\rightarrow [-\mathrm{CORCO\text{-}NHArNH}-]x + 2x\mathrm{HCl}$
3	Polyalkylierung	$x\mathrm{H_2NRCOCl} \rightarrow [-\mathrm{NHRCO}-]x + \mathrm{HCl}$ $x\mathrm{ClRCl} + x\mathrm{C_6H_6} \rightarrow [-\mathrm{R}-\mathrm{C_6H_4}-]x + 2\mathrm{HCl}$
4	Polyrekombination	
5	Dehydropolykondensation	

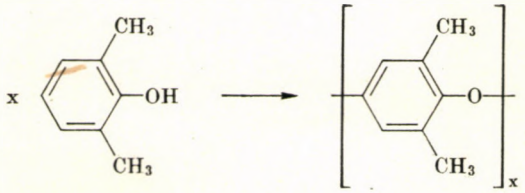
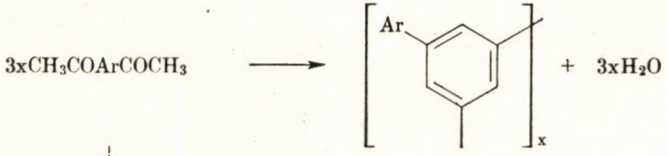
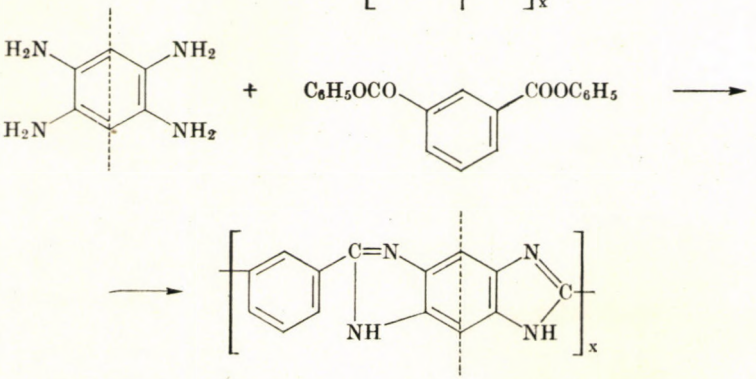
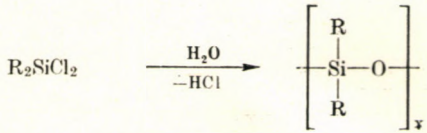
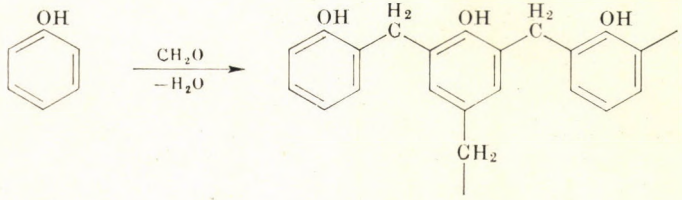
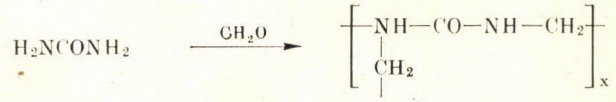
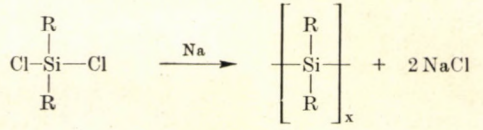
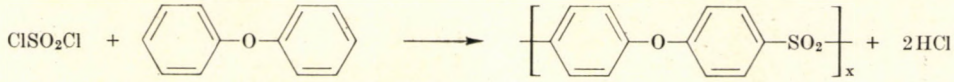
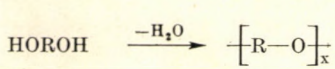
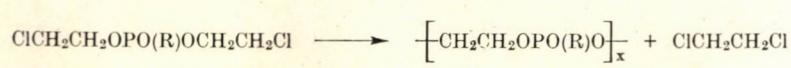
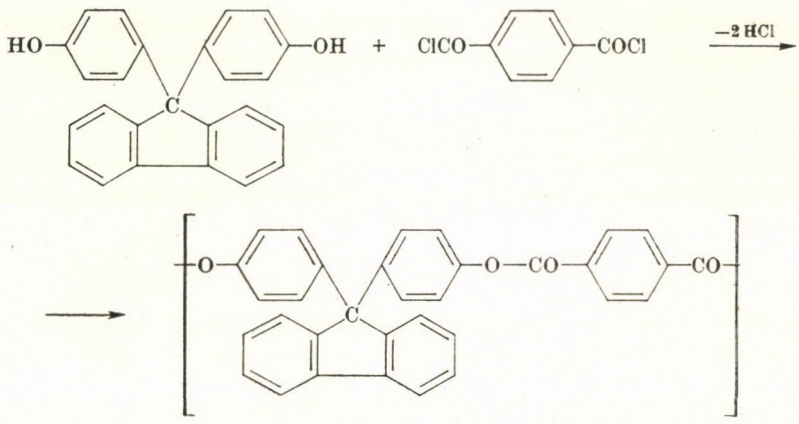
6	Oxydative Dehydro-polykondensation	
		
7	Polycyclokondensation von Ketonen	
8	Polycyclisation	

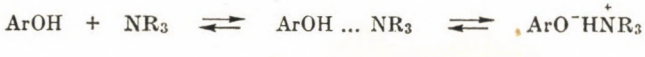
Tabelle IV (Fortsetzung)

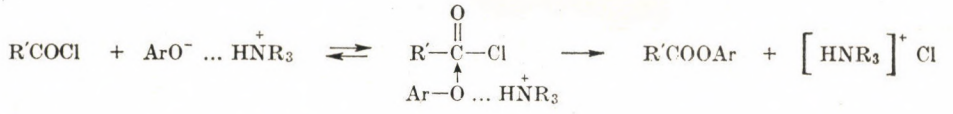
No	Benennung der Reaktion	Reaktionsgleichung
1	2	3
9	Hydrolytische homofunktionelle Polykondensation von Alkylsilanchloriden	
10	Polymethylenisierung	
11	Polysulfidieren	
12	Heterofunktionelle Polykondensation von Alkylsilanchloriden	
13	Polyaminieren	
14	Polydehaloidieren	

15	Polysulfonylieren	
16	Polyverätherung	
		
17	Polyphosphorylieren	
18	Umsatz von Haloid-derivaten	$Ag_2CO_3 + CH_2I_2 \rightarrow [-CH_2OCO-]n + 2AgI$
19	Gringard-Polykondensation	$HCOOCH_3 + BrMg(CH_2)_{10}MgBr \xrightarrow[+H_2O]{-MgBr} \rightarrow [-(CH_2)_{10}-CH(OH)-]m$
20	Polyhydrazidierung	$xClCO-R-COCl + xH_2NNH-COArCO-NH-NH_2 \rightarrow [-CORCO-NHNH-COArCO-NHNH-]x + 2xHCl$

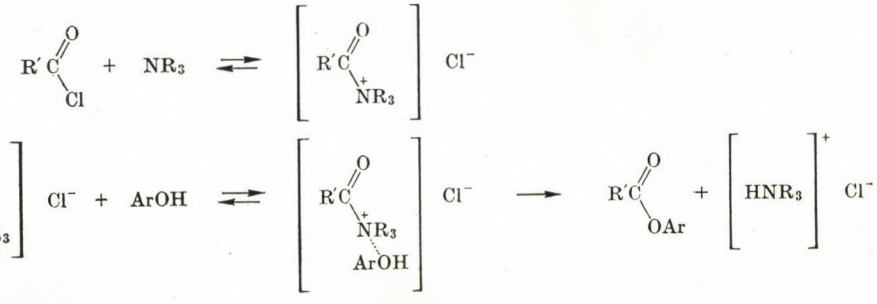


auch unter anderen Typen der Heterokettenpolymeren, ist die Gruppe von »Cardo«-Polymeren, deren Zentralkohlenstoffatom auch zum Ring gehört wie bei Polyphenolphthaleinterephthalat und anderen Polyestern des Phenolphthaleins und ähnlich aufgebauten Bisphenolen, von besonderem Interesse [45]. Durch die entsprechende Wahl der Lösungsmittel, in denen die Reaktion erfolgt, kann man Polymere sowohl mit globulärer als auch fibrillärer Struktur herstellen [45]. Die Reaktion in Lösung kann beim Erhitzen und bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Darum wird die letztere auch als »Niedertemperaturpolykondensation« bezeichnet. Richtiger aber wäre die Benennung »akzeptorkatalytische« Polykondensation, weil der Reaktionsmechanismus in Gegenwart von tertiären Aminen die Bildung von Komplexen der Ausgangsbisphenole mit tertiärem Amin einschließt [46]:





oder die des Säurechlorides mit tertiärem Amin:



Im ersten Fall bildet das tertiäre Amin ein Ionenpaar mit Phenol, im zweiten Fall entsteht der Azylammoniumkomplex mit Säurechlorid, was die Veresterung katalysiert.

Die akzeptor-katalytische Polykondensation in Lösung in Gegenwart von tertiären Aminen ist ein Prozeß, der eine recht feine Kontrolle der physikalischen und chemischen Struktur des entstehenden Polymeren ermöglicht.

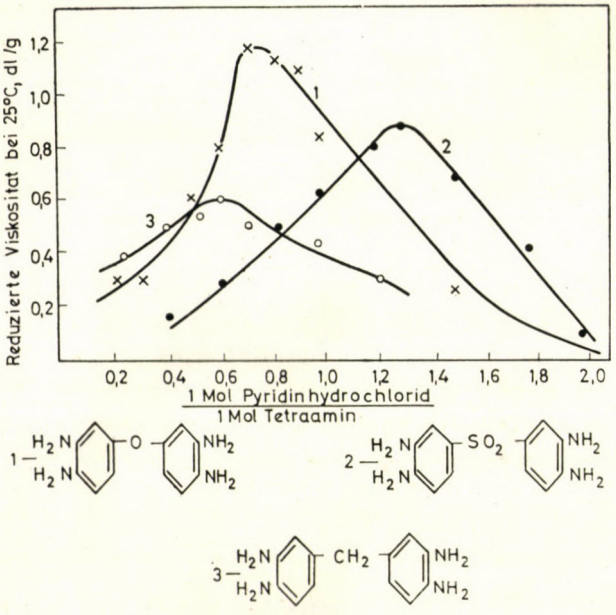
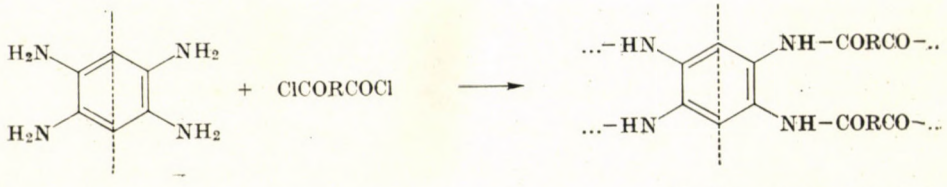
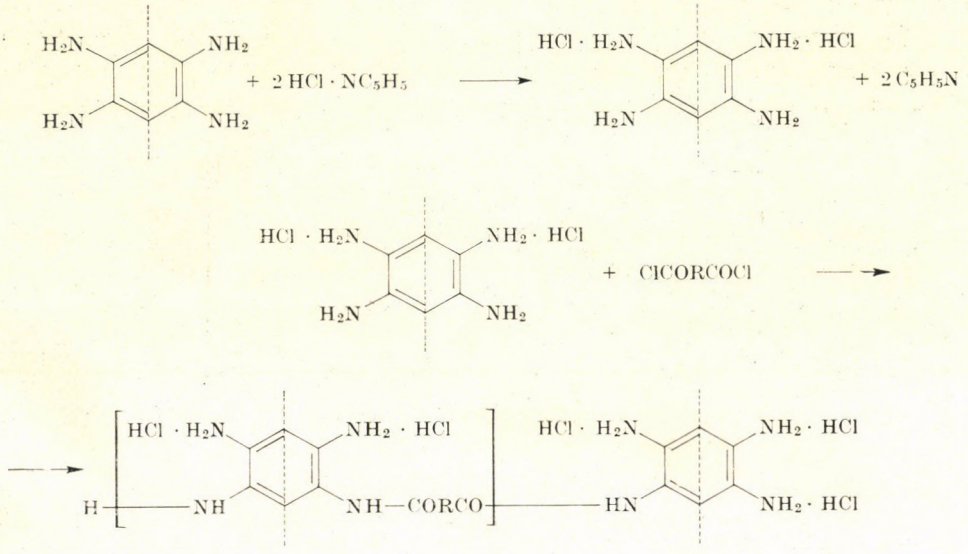


Abb. 2

Auf solche Weise wurde es möglich, die Struktur und das Molekulargewicht der aus Tetraminen und Dicarbonsäuredichloriden synthetisierten Polyaminoamide zu kontrollieren. Gewöhnlich ergibt diese Reaktion vernetzte unlösliche Polymere. Das Zusetzen des Pyridinhydrochlorides und anderer Salze läßt jedoch lineare lösliche Polyaminoamide erhalten, deren Molekulargewicht mit zunehmender Salzmenge abnimmt, wie aus Abb. 2 hervorgeht [47]. Die dabei verlaufende Reaktion kann man folgenderweise darstellen: 1. Bei der Reaktion von Tetramin mit Säurechlorid entsteht ein trimeres Produkt:



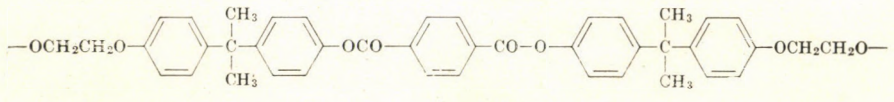
2. Beim Zusetzen von Pyridinhydrochlorid entsteht ein lineares Polymere:

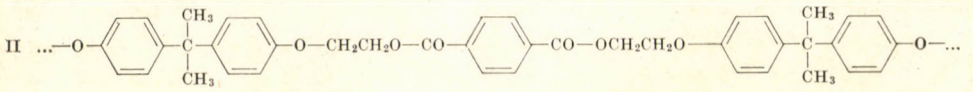


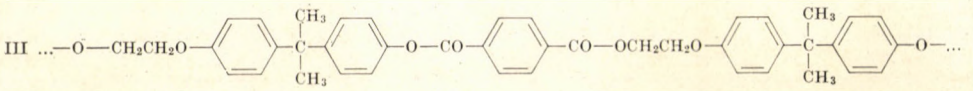
Somit werden die Aminogruppen neutralisiert, was die Verzweigung verhindert und zur Bildung eines linearen Polymeren führt. Auf einer bestimmten Umwandlungsstufe kann auch diese Reaktion die wachsende Kette abbrechen, was die Kontrolle des Molekulargewichts des entstehenden Polymeren ermöglicht.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Polymeren ist der reguläre Aufbau der Polymerkette, was im Fall der asymmetrischen Bausteine eine besonders große Bedeutung hat und was als »Kopf-zu-Schwanz-«, »Kopf-zu-Kopf-« und »Schwanz-zu-Schwanz«-Anordnung bezeichnet wird.

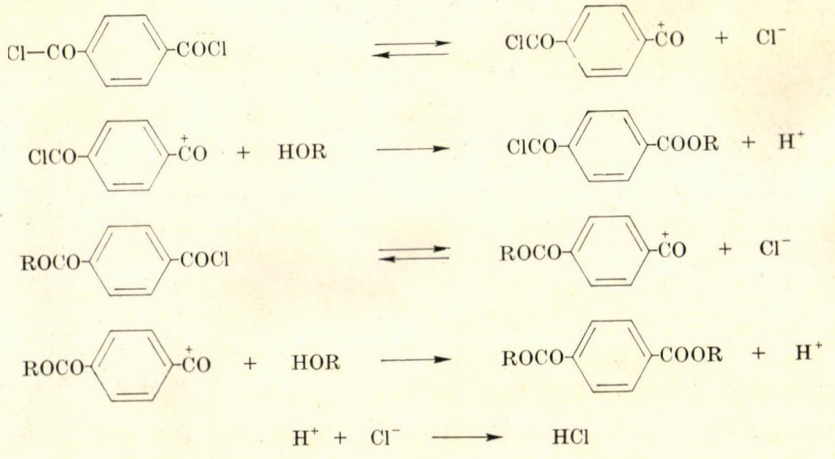
Die Untersuchung der akzeptor-katalytischen Polykondensation von Terephthalsäurechlorid mit β-Oxyäthyläther des 4,4′-Diphenylolpropans-2,2 hat gezeigt, daß bei der Durchführung der Reaktion unter gewöhnlichen Bedingungen und bei gleichzeitiger Zugabe der Ausgangsprodukte ein Polymere hauptsächlich mit statistischer Anordnung der Bausteine [48] entsteht. Wenn jedoch das Terephthalsäurechlorid in die Reaktion allmählich eingeführt wird, gelangt schon der Unterschied in Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen zur Geltung, und dann entsteht ein Polymere mit dominierender »Kopf-zu-Kopf«- (I) und »Schwanz-zu-Schwanz«- (II) Anordnung der Bausteine. Die »Kopf-zu-Schwanz« (III)-Anordnung kommt seltener vor.



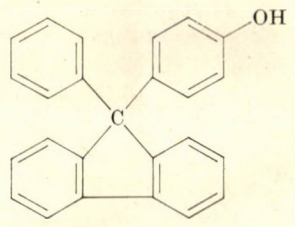




Bei der Untersuchung der Hochtemperaturpolykondensation von Dicarbonsäuredichlorid mit Bisphenolen in Lösung ist man zu dem Schluß gelangt, daß diese Reaktion nach einem Ionenmechanismus wie folgt abläuft [49, 50]:



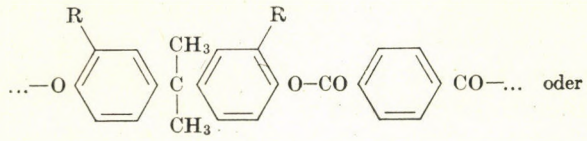
wo R =

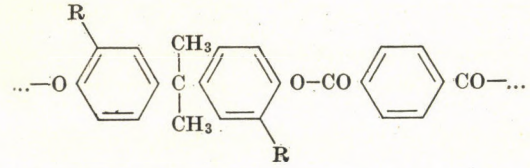


oder ein Rest des wachsenden Makromoleküls

Bei der Anwendung verschiedener Lösungsmittel und tertiärer Amine in akzeptor-katalytischer Polykondensation kann man nicht nur den physikalischen Aufbau des Polymeren, sondern auch die chemische Struktur der Kette ändern, wodurch die *stereospezifische* Polykondensation zustande kommt. So z. B. entsteht bei der Synthese von Polyarylaten in Gegenwart von Pyridin durch die Einwirkung von Terephthalsäurechlorid auf Bis-(4-oxy-3-chlorphenyl)-2,2-propan oder andere disubstituierte Dianderivate mit Azeton als Lösungsmittel ein Polymere mit einer anderer Struktur, als bei der Durchführung der Reaktion in Dichloräthan [51]. Untersuchungen an der Struktur dieses Polymeren mittels der KQR läßt erkennen, daß im ersten Fall ein stereoreguläres Polymere entsteht, das eine der sterisch gehinderten Kon-

figurationen darstellt:

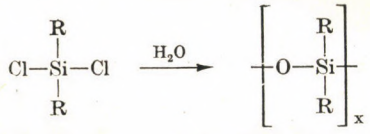




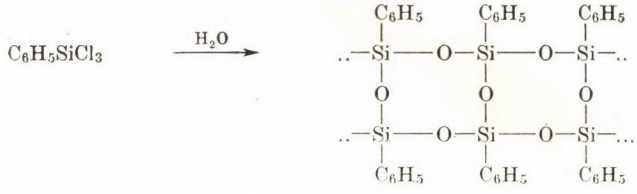
In anderen Fällen bildet sich ein Polymere, das die Bausteine in beiden Konfigurationen enthält. So wurde die erste Synthese des stereoregulären Polymeren durch stereospezifische Polykondensation durchgeführt [52].

Eine der wichtigsten Besonderheiten der Polykondensation besteht darin, daß sie die Möglichkeit bietet, elementorganische und insbesondere siliziumorganische Polymere mittels der hydrolytischen Polykondensation herzustellen.

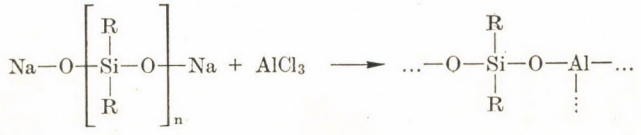
Diese Reaktion, die 1937 von ANDRIANOV entdeckt wurde, erfolgt nach der Gleichung [9, 53]:



Sie findet breite Anwendung in der industriellen Produktion verschiedener Siloxanpolymeren und -oligomeren. Die Benutzung von Phenyltrichlorsilan als Ausgangsprodukt läßt Leiterpolymere des Polyphenylsiloxan-Typs erhalten [54, 55]:



Die Reaktion der Organosiloxanblöcke mit Metallsalzen wie

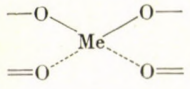
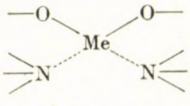


ergibt Polyorganoalumosiloxane [56, 57]. Die Verwendung anderer Metallsalze führt zur Bildung von Polyorganometallsiloxanen [58].

Mit Hilfe der Polykondensationsreaktion wurden viele elementorganische Polymere gewonnen. In Tab. V sind Bindungen aufgeführt, die die durch Polykondensation hergestellten Polymeren enthalten.

Tabelle V

Bindungen, die durch Polykondensation in elementorganische Polymere eingeführt werden [59]

Bindungen	
—Si—O—Si—	—Ti—O—Ti—
—Si—O—Al—	—B—O—B—
—Si—O—B—	—B—N—B—
—Si—O—Ti—	—B—P—B—
—Si—O—Sn—	—B—As—B
—Si—O—Pb—	—Al—P—Al—
—Si—O—Sb—	—P—O—P—
—Si—O—Fe—	—P—O—C—
—Si—O—Cu—	—P—N—P—
—Si—O—Mg—	—C—N—C—
—Si—O—Zn	—C—B—C—
—Si—O—Co—	—C—As—C—
—Si—O—Hg—	—C—S—C—
—Si—N—Si—	—C—S—N—
—Si—O—C—	—S—N—P—
—Ge—O—Ge—	—Sn—O—Sn—
	—Sn—S—Sn—
	—As—O—As—
	—As—O—Sn—
	
	

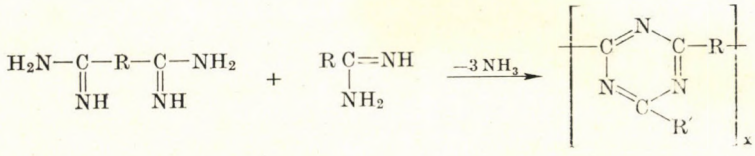
wo Me — ein Metallatom ist.

Wir berühren hier nicht solche allgemein bekannte Nichtgleichgewichtspolykondensationsreaktionen wie Polykondensation von Dihalogenderivaten mit Alkalisulfiden [61] nach WÜRZ [60]. Nur erwähnt seien auch die Polyzyklisierungsreaktionen, die verschiedene Polyheteroarylene ergeben [62, 63], sowie auch die Dehydropolykondensations- [64] und die oxydativen Dehydropolykondensationsreaktionen [65, 66], die häufig zur Herstellung vieler thermostabiler Polymerer angewendet werden.

Dazu kommt auch im Gegensatz zu anderen Reaktionen nach einen Radikalmechanismus verlaufende Polyrekombinationsreaktion, die eine allgemeine Methode zur Synthese verschiedenartiger Polymerer mit unterschiedlichen Strukturen darstellt [67].

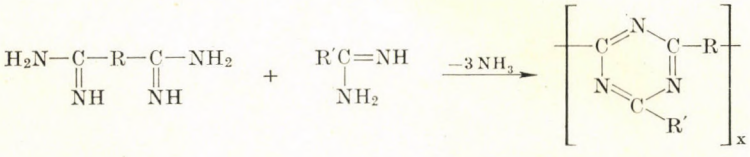
Anschließend berühren wir kurz noch eine Reaktionsart dieses Typs, und zwar die Polyzyklokondensationen. Im Gegensatz zu roben erwähnten Polyzyklisierung, bei der sich zuerst ein Polymeres und ein Heterozyklus bildet, d. h. wenn ein Zweistufenprozeß vor sich geht, verläuft die Polyzyklokondensation derart, daß die Zyklusbildung als erste Stufe des Prozesses der Polymersynthese betrachtet werden kann.

Als ein Beispiel sei die Bildung von Triazinpolymeren bei der Polykondensation der Mono- und Diamidine angeführt [68]:



Bekanntlich ist diese Reaktion deswegen interessant, weil das dabei erhaltene Polymer kautschukähnliche Eigenschaften und hohe Thermoständigkeit aufweist.

Als zweites Beispiel kann die vor kurzem entdeckte Polykondensation von Ketonen dienen, die Polyphenylene synthetisieren läßt [69]:



Infolge der Polykondensation der Azetylgruppen entsteht ein neuer, durch Phenylgruppen des Ausgangsmonomeren verbundener Benzolkern. Das ergibt ein lösliches und schmelzbares Polymere. Also stellt diese Reaktion ein neues Verfahren zur Herstellung der thermobeständigen Polyphenylene dar.

Die bisherigen Kenntnisse der Kinetik der Nichtgleichgewichtspolykondensation sind noch spärlich. Manchmal fehlen die Angaben an Elementarvorgängen verschiedenartiger chemischer Reaktionen, die während der Polymersynthese ablaufen [70, 71]

Abschließend soll betont werden, daß in der Entwicklung der Polykondensationsverfahren, besonders der Nichtgleichgewichtspolykondensation, große Fortschritte gemacht worden sind.

Neben der traditionellen Durchführung der Reaktion in der Masse (in der Schmelze) oder in der Lösung beim Erhitzen, was für die Gleichgewichtspolykondensation charakteristisch ist, wurden auch Verfahren erarbeitet, die die Reaktion in einem weiten Temperaturbereich mit chemischer Aktivierung der Ausgangssubstanzen vornehmen lassen.

Zuerst kommt die Polykondensation in fester Phase [72]. Besonders interessant sind aber einige Modifikationen der Methoden, bei denen verschiedene Lösungsmittelsysteme verwendet werden. Darunter soll in erster Linie die Grenzflächenpolykondensation erwähnt werden, die gewöhnlich an den Grenzoberflächen zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten erfolgt [73]. Die Entwicklung dieser Methode hat eine Reihe neuer Modifikationen hervorgerufen, wie z. B. die Gasphasenpolykondensation [74] (Einführung der Reaktionspartner in Gasform) sowie die Emulsionspolykondensation [74] (Ausnutzung verschiedener Lösungsmittelmischungen, die die Kontrolle des Polykondensationsprozesses ermöglichen).

Eine weitere Entwicklung dieser Methode hat zur akzeptor-katalytischen Polykondensation geführt, die auch als Niedertemperaturpolykondensation bekannt ist [75]. Sie wird in Amidlösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen durchgeführt, die tertiäre Amine als Chlorwasserstoffakzeptor enthalten. Weitere Arbeiten in dieser Richtung führten zur stereospezifischen Polykondensation und zur Synthese von stereoregulären Polykondensationspolymeren [51]. Die Anwendung sehr reaktionsfähiger Monomeren war eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung dieser neuen Polykondensationsmethoden.

Aufgaben der Polykondensationsforschung

Zum Abschluß wäre es angezeigt, die wichtigsten Aufgaben zu besprechen, die für die weitere Entwicklung der Polykondensation als einer Synthesemethode in der Polymerenchemie entscheidend sein könnten.

Aus der Analyse des heutigen Standes der Polykondensationschemie kann man den Schluß ziehen, daß sich diese als ein selbständiges, sich erfolgreich entwickelndes Gebiet der hochmolekularen Chemie mit seinen spezifischen Besonderheiten und Methoden herausgebildet hat.

Eine der wichtigsten Aufgaben besteht zweifellos in der weiteren Entwicklung der Untersuchungen an der Kinetik und dem Mechanismus der Polykondensationsreaktionen. Das läßt uns in das Wesen der diese Prozesse lenkenden Gesetzmäßigkeiten eindringen, und gibt uns damit auch den Schlüssel zur besseren Kontrolle dieser Vorgänge in die Hand.

Es muß dabei betont werden, daß es sehr wichtig ist, die Elementarvorgänge der Polykondensationsreaktion und deren Wechselbeziehung mit dem Verlauf des ganzen Prozesses zu untersuchen.

In diesem Zusammenhang kann man sagen, daß die breite Anwendung verschiedener Katalysatoren von großer Bedeutung ist, weil man dadurch viele Aufgaben auf diesem Gebiet lösen kann. Die meisten Polykondensationsprozesse sind Ionenprozesse, und eben deswegen muß die Anwendung der Katalysatoren höchst wirksam sein. Vieles ist schon getan, hier bestehen aber noch viel größere Möglichkeiten.

Dabei sollen nicht nur echte Katalysatoren berücksichtigt werden, sondern auch das Medium, d. h. die Lösungsmittel, in denen der Prozeß abläuft und die einen bedeutenden Einfluß auf dessen Verlauf und Resultat ausüben. Sehr wichtig scheint das Problem der Verwendung verschiedener physikalischer Mittel in den Polykondensationsprozessen zu sein (Laser, Ultraschall, Strahlung).

Eine weitere, überaus wichtige Aufgabe besteht in der sachkundigen Beherrschung des Polykondensationsprozesses, was uns die Kontrolle der Wachstumreaktion des Makromoleküls, deren Größe, der Struktur der Polymerkette, sowie der Mikrostruktur und der Polydispersität des Polymeren ermöglicht. Sehr wichtig ist in dieser Hinsicht die Kontrolle der Bildung von anomalen Bausteinen, die zur Entstehung verschiedengliederiger Polymeren führen. Die Kenntnis der Nebenreaktionen ermöglicht eine feinere Kontrolle der Eigenschaften der erhaltenen Polymeren.

Wie wir in der letzten Zeit beobachten, ist die Ausarbeitung neuer Polykondensationsmethoden eine wichtige Entwicklungsrichtung, die viel zum Fortschritt auf diesem Gebiet beiträgt.

Dabei entstehen neue Möglichkeiten der Regelung der Makromolekülstruktur, und dadurch wird die Synthese der gewünschten Strukturen möglich, insbesondere die Synthese erforderlicher übermolekularer, kristallinischer und amorpher Strukturen, sowie stereoregulärer Polymeren.

Die Suche nach neuen Reaktionen der Polymerbildung durch Polykondensation ist eine der wichtigsten Aufgaben auf diesem Gebiet. Von äußerster Wichtigkeit ist dabei die Vergrößerung der Zahl der Monomeren und verschiedenartigen Strukturen. Bedeutsam bleiben allerdings die Probleme der Herstellung neuer Polymeren, die die Bedürfnisse der modernen Technik und verschiedener Industriezweige nach neuen, den bekannten Werkstoffen überlegenen Materialien decken können. Zu diesen nächstliegenden Aufgaben ge-

hört auch die Herstellung der thermobeständigen Polymeren, der Polymeren mit besonderen mechanischen Eigenschaften, Adhäsion, Härte, Elastizität, Feuerfestigkeit, sowie solcher spezifischer polymerer Werkstoffe wie Halbleiterpolymere, photosensibilisierte Polymere und andere.

Es ist vollkommen klar, daß für die erfolgreiche Lösung des Problems der Synthese neuer Polymeren weitere Untersuchungen zur Feststellung der Hauptzusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der Polykondensationspolymeren notwendig sind.

Dabei taucht das Problem der Erweiterung des Monomerkreises, insbesondere das Problem der Anwendung hochaktiver Verbindungen auf. Sehr wichtig ist hier die genaue Festlegung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit der Monomeren.

Unter Berücksichtigung solcher Besonderheiten der Polykondensationsprozesse wie ihre Universalität und somit die Möglichkeit, verschiedenartige polymere Strukturen zu synthetisieren, soll große Aufmerksamkeit der Erarbeitung rationeller Verfahren zur Bildung von Polymeren mit spezifischen Eigenschaften wie Halbleiter, Bio-, photosensibilisierte Polymere und andere geschenkt werden.

LITERATUR

[1] Gay-Lussac, J., Pelouze, J.: Ann., **7,** 40 (1833)
[2] Liebig, J.: Ann., **14,** 140 (1835)
[3] Berzelius, M.: Rapp. annuel. Sur les Progrès de la Chimie, **1847,** 260
[4] Butlerov, A. M.: Ann., **35,** 242 (1859)
[5] Bayer, A.: Ber., **5,** 1095 (1872)
[6] Backeland, L.: Chem. Ztg., **1909,** 317
[7] Petrov, G. S., Rutovskii, B. N., Losev, I. P.: Technologie des synthetischen Harzes und der Kunststoffe, M.—L., Goskhimisdat, 1946
[8] Carothers, W. H.: Chem. Rev., **8,** 353 (1931)
[9] Andrianov, K. A.: Avt. svid. 55899 (1937); Bull. isobret. **10,** 26 (1939)
[10] Andrianov, K. A.: Polymere mit anorganischen Hauptketten der Moleküle. M., Isd. AN SSSR, 1962
[11] Korschak, V. V., Vinogradova, S. V.: Gleichgewichtspolykondensation. M., Nauka, 1968
[12] Korschak, V. V., Vinogradova, S. V.: Nichtgleichgewichtspolykondensation. M., Nauka, 1972
[13] Carothers, W. H.: J. Amer. Chem. Soc., **51,** 2548 (1929)
[14] Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953. cTp. 39.
[15] Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, cTp. 61, 62.
[16] Altenburg, K.: In »Physik der Kunststoffe«. Akademie-Verlag, Berlin. 1961, cTp. 47.
[17] Billmeyer, F. W.: Textbook of Polymer Chemistry. Isdatinlit, M., 1958, p. 188.
[18] Sokolov, L. B.: Polykondensationsmethode zur Polymersynthese. Khimija, M., 1966, S. 13.
[19] Leuchs, H.: Ber., **39,** 857 (1906)
[20] Bayer, O.: Mod. Plastics, **27,** 10, 149 (1947)
[21] Marvel, C. S., Caesar, P. D.: J. Amer. Chem. Soc., **73,** 1097 (1951)
[22] Korschak, V. V., Vinogradova, S. V.: Gleichgewichtspolykondensation. Nauka, M., 1968, S. 16.
[23] Korschak, V. V.: Chemie der hochmolekularen Verbindungen. Isd. AN SSSR, M., 1950, S. 173.

[24] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V.: Gleichgewichtspolykondensation. Nauka, M., 1968, S. 15.
[25] Vysokomol. sojedin., N 1—12, 1972
[26] KORSCHAK, V. V., FRUNSE, T. M., KURASHEV, V. V., ALYBINA, A. YU.: DAN, **126,** 1270 (1959)
[27] KORSCHAK, V. V.: Pure and Applied chemistry, **12,** 101 (1966)
[28] KORSCHAK, V. V.: Uspekhi khimii, **35,** 1030 (1966)
[29] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., KRONGAUZ, E. S., MOZGOWA, K. K.: Polymery tworzywa Wielicoczastecuwe, **15,** 374 (1970)
[30] KORSCHAK, V. V.: J. für prakt. Chem., **313,** 422 (1971)
[31] KORSCHAK, V. V.: In »Kinetik und Mechanismus der Bildung und der Umwandlung der Makromoleküle«. Nauka, M., 1968, S. 127.
[32] DAVIES, M., HILL, D. R. J.: Trans. Faraday Soc., **49,** 395 (1953)
[33] GRIEHL, W., FÖRSTER, P. E.: Faserforschung und Textiltechnik, **7,** 465 (1956)
[34] VERGOZ, R.: Ann. Chim., **8,** 101 (1953)
[35] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., VINOGRADOV, M. G.: J. Polymer Science, **C,** No **16,** 2565 (1967)
[36] DEMS, A., PIENIAZEK, J., TURSKA, E.: Bull. Acad. Polonaise Sci., Ser. Chim., **8,** 177 (1965)
[37] VELITCHKOVA, R., KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., VASNJÖV, V. A., ENIKOLOPJAN, N. S.: DAN SSSR, **174,** 1091 (1967)
[38] KORSCHAK, V. V.: In »Kinetik und Mechanismus der Bildung und der Umwandlung der Makromoleküle«. M., Nauka, 1968, S. 131.
[39] KORSCHAK, V. V., FRUNSE, T. M., LU I-NANG, : Vysokomolek. sojedin., **2,** 984 (1960)
[40] SCHNELL, H.: Angew. Chem., **68,** 633 (1956)
[41] FRUNSE, T. M., KUZASCHOV, V. V., KOSLOV, L. V.: Uspekhi Khimii, **50,** 593 (1961)
[42] SOKOLOV, L. B.: Polykondensationsmethode zur Polymersynthese. Khimija, M., 1966, S. 155. 227
[43] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V.: Polyarylate. Isd. Nauka, M., 1964.
[44] VINOGRADOVA, S. V., TUR, D. R.: Vysokomolek. sojedin., **A15,** 284 1973. VINOGRADOVA, S. V., SLONIMSKII, G. L., VYGODSKII, YA. S., KORSCHAK, V. V. u.a.: Vysokomolek. sojedin., **A11,** 2725 1969. VINOGRADOVA, S. V., SALASKIN, S. N., TSCHELIDSE, G. SCH. u.a.: Kunststoffe, 1971 8. 10.
[45] SLONIMSKII, G. L., KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., KITAIGORODSKII, A. I., ASKADSKII, A. A., SALASKIN, S. N., BELAVTZEVA, E. M.: DAN SSSR, **156,** 924 (1964)
[46] VASNJÖV, V. A., VINOGRADOVA, S. V., TARASOV, A. I., KORSCHAK, V. V.: Zhurnal Vsesojusn. Khim. Obschtsch. im D. I. Mendelejeva, **17,** 432 (1972)
[47] KORSCHAK, V. V., BEKASSOVA, N. L., VAGIN, V. V., ISYNEEV, A. A.: DAN SSSR, **210,** 1 (1973)
[48] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., KUTSCHANOV, S. I., VASNJÖV, V. A., MARKOVA, G. D., TARASSOV, A. I.: Vysokomol. sojedin., im Druck.
[49] VINOGRADOVA, S. V.: J. für praktische Chemie, **913,** 397 (1971)
[50] VELITSCHKOVA, R. S., KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., IVANOV, V. I., PONOMARENKO, A., ENIKOLOPJAN, N. S.: Isv. AN SSSR, Ser. Khim., **1969,** 858
[51] KORSCHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., VASNJÖV, V. A., VASILJEVA, A. V.: J. Polym. Sci., **B10,** 429 (1972)
[52] KORSCHAK, V. V., BABUSCHKINA, T. A., VASNJÖV, V. A., VINOGRADOVA, S. V., VASILJEV, A. V., SEMIN, G. K.: Isv. AN SSSR, Ser. Khim., **1970.** 1921
[53] ANDRIANOV, K. A.: Polymere mit anorganischen Hauptketten der Moleküle. Isd. AN SSSR, M., 1962, S. 17.
[54] BROWN, J. F., VOGR, L. H., KATCHMAN, A., EUSTANCE, J. W., KIESER, K. M.: J. Amer. Chem. Soc., **82,** 6194 (1960)
[55] ANDRIANOV, K. A., KURAKOV, G. A., SUSCHENTSOVA, F. F., MJAGKOV, V. A., AVILOV, V. A.: Vysokomol. sojedin., **7,** 1477 (1965)
[56] ANDRIANOV, K. A., ZHDANOV, A. A., ASNOVITSCH, E. S.: DAN, **118,** 1124 (1958)
[57] ZHDANOV, A. A., ANDRIANOV, K. A.: In «Chemie und praktische Anwendung der siliziumorganischen Verbindungen», vyp. 2, L., Isd. Zentr. Büro technitsch. informazii, 1958, S. 100
[58] ANDRIANOV, K. A.: Uspekhi Khimii, **27,** 1257 (1958)
[59] Fortschritte in der Entwicklung der Synthese der elementorganischen Polymeren. Nauka, M., 1966. S. 19.
60] CAROTHERS, W. H.: Trans. Faraday Soc., **32,** 43 (1936)

[61] SELINSKY, N. D., DENISENKO, YA., EVENTOVA, M., KHROMOV, S.: Zhurnal Resinovoi promyschl., **10**, 6, 45 (1933)
[62] KORSCHAK, V. V., TEPLYAKOV, M. M.: J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem., **65**, 1 409 (1971)
[63] KORSCHAK, V. V.: Thermobeständige Polymere. M., Nauka, 1969. S. 211
[64] KORSCHAK, V. V., SAMJATINA, V. A., BEKASOVA, N. I., KOMAROVA, L. G.: Isv. AN SSSR, Ser. khim., **1964**, 2223
[65] KORSCHAK, V. V., KASATOTSCHKIN, V. I., SLADKOV, A. M., KUDRJAVZEV, YU. P., USENBAEV, K.: DAN SSSR, **136**, 1342 (1961)
[66] KOWACIC, P., KOCH, F. W.: J. Org. Chem., **28**, 1864 (1963)
[67] KORSCHAK, V. V., SOSIN, S. L., TSCHISTJAKOVA, M. B.: Izv. AN SSSR, OKhN, **1957**, 1271
[68] POSTELNEK, W.: Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958)
[69] KORSCHAK, V. V., TEPLJAKOV, M. M., SERGEEV, V. A.: Vysokomol. sojedin., **14**, 800 (1972)
[70] KORSCHAK, V. V.: In »Kinetik und Mechanismus der Bildung und der Umwandlung der Makromoleküle«. Nauka, M., 1968, S. 127—172.
[71] TARASOVA, G. I.: In »Fortschritte in der Polymerenchemie«. Nauka, M., 1969, S. 147—158
[72] VOLOKHINA, A. V., KUDRJAVZEV, G. I.: DAN SSSR, **127**, 1221 (1959)
[73] FRUNSE, T. M., KURASCHEV, V. V., KOSLOV, L. V.: Uspekhi khimii, **30**, 593 (1961)
[74] SOKOLOV, L. B.: Polykondensationsmethode zur Polymersynthese. M. Khimiya, 1966. S. 155
[75] MORGAN, P. W.: J. Polymer Science, **4C**, 1075 (1963)
[76] ARDASCHNIKOV, A. J., KARDASCH, I. E., PRAVEDNIKOV, A. N.: Vysokomol. sojedin., **13A**, 1863 (1971)

V. V. KORSCHAK; Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der USSR, Moskau, USSR.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (2—3), pp. 373—384 (1974)

ÜBER DEN VERLAUF DER POLYKONDENSATION IN DER QUELLPHASE*

E. TURSKA und Z. WILMANSKI

(Institut für Kunstfasern, Technische Universität Łodż, Polen)

Eingegangen am 18. Juli 1973

Es wurde experimentell und aufgrund von theoretischen Erwägungen festgestellt, daß die Polykondensation in der Quellphase nur unter den der Niedrigtemperaturpolykondensation entsprechenden Bedingungen verlaufen kann, d.h. in Anwesenheit des tertiären Amins.

An drei gewählten Objekten wurden Untersuchungen des Polykondensationsverlaufs in den heterogenen, die gelösten Oligomeren und das Monomere enthaltenden Systemen und in der Quellphase ausgeführt.

Der Einfluß einiger Parameter auf den Prozeßverlauf wurde untersucht, nämlich der Einfluß der Temperatur des Quellungsgrades und der Kettenlänge der Präpolymermakromoleküle auf das Molekulargewicht des Produktes und auf den Verlauf der Reaktion.

Die Polykondensationsprozesse können bekanntlich nach zwei Mechanismen verlaufen größtenteils in Abhängigkeit von den Prozeßbedingungen. Wie berichtet wurde [1], verläuft die bei Temperaturen von 100 bis 280°C geführte Polykondensation nach dem Mechanismus der nukleophilen Substitution SN_2 und oft wird sie allgemein als Hochtemperaturpolykondensation bezeichnet.

Prozesse dagegen, die in einem niedrigeren Temperaturbereich und in Anwesenheit von ternären Aminen [2] geführt werden, können zwar nach zwei Konkurrenzmechanismen verlaufen, jedoch sind sie im allgemeinen konform mit dem Mechanismus der allgemeinen basischen Katalyse. Dieser Typ von Prozessen wird mit dem Sammelbegriff Niedrigtemperaturpolykondensation bezeichnet.

Sowohl die Hochtemperatur als auch Niedrigtemperaturpolykondensation können nach verschiedenen Methoden und unter verschiedenen Bedingungen geführt werden. Für die beiden Prozeßarten sind Ausführungsmethoden bekannt nach denen das Polymere im reagierenden heterogenen System im Quellzustand vorliegt.

Wesentlich vom Standpunkt des Verlaufs der Polykondensationsprozesse ist die Frage des Anteils des Polymeren im Quellzustand an der Reaktion. Diese Frage wurde bisher in der Literatur nicht genügend berücksichtigt.

* Vortrag gehalten auf dem IV. Polykondensationsmikrosymposium unter der Schirmherrschaft der Multilateralen Problemkomission »Hochmolekulare Verbindungen« der Akademien sozialistischer Länder (Budapest, 1973. 9.—14. April).

Über die Hochtemperaturpolykondensation gibt es in der Literatur keine näheren Angaben. Nur in den Arbeiten von TURSKA und DEMS [3] über die Lösungs-Fällungs-Methode der Polykondensationsführung wurde eine, damals noch nicht bewiesene Annahme veröffentlicht, nämlich, daß der ausgefällte Niederschlag an der Reaktion nicht teilnimmt. In bezug auf die Niedrigtemperaturpolykondensation ist die Literatur umfangreicher. Es sollen hier vor allem, die Arbeiten unter der Leitung von KORSCHAK und VINOGRADOVA [4] genannt werden, diese weisen auf Möglichkeit des Polykondensationsverlaufs im heterogenen System hin. Aufgrund der ausgeführten Untersuchungen haben diese Autoren festgestellt, daß Polymerausfällung aus der Lösung im Falle der Niedrigtemperaturpolykondensation die Gewinnung eines Produktes von hohem Molekulargewicht nicht verhindert.

Es wurde von diesen Autoren auch der auf den Prozeßverlauf ausgeübte Einfluß einer Reihe von Parametern wie Temperatur, die Elektrizitätskonstante des Lösungsmittels usw. untersucht.

Aus diesen Arbeiten ergibt sich unmittelbar, daß an der Reaktion das Polymere im Quellzustand beteiligt ist, sein Anteil an der Reaktion wurde jedoch nicht vollständig bestimmt. Im Zusammenhang damit bleibt bis jetzt die Frage offen ob und in welchem Grade und nach welchem Mechanismus die Polykondensationsreaktion im Quellzustand verlaufen kann.

Diese Arbeit soll diese Frage wenigstens teilweise beantworten.

Wie aus unseren früheren Arbeiten (mit Dr. DEMS) hervorgeht [5], ist im Verlauf der Polykondensationsreaktion die Akzessibilität der reagierenden Funktionsgruppen wesentlich. Wie wir schon früher darauf hingewiesen haben, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Steigen des Knäuelungsgrades infolge der Akzessibilitätsabnahme der reagierenden Gruppen. Wenn diese sich auf Makromoleküle in der Lösung beziehende Erwägung auf Makromoleküle in der Fällungs- und Quellphase übertragen wird, so gelangt man zur Ansicht, daß in diesem Falle die Akzessibilität der Funktionsgruppen noch mehr begrenzt ist.

Das Makromolekül in der Quellphase wird teilweise unbeweglich gemacht, dies bezieht sich auch auf die aktiven Endgruppen, welche unter diesen Bedingungen einen exakt begrenzten Bereich haben in dem sie sich verlagern können.

Wenn wir die Reaktion in der heterogenen Phase in Betracht ziehen, so haben wir es mit den ausgefällten Makromolekülen im Niederschlag und mit gelösten Monomeren und eventuell mit löslichen Oligomeren zu tun.

Man kann sich leicht die diffusionskontrollierten Reaktionen zwischen dem kleinen Molekül des Monomeren und Oligomeren vorstellen, welches in den Bereich der Endgruppe des Makromoleküls diffundiert, das im Niederschlag fixiert ist. Eine solche Reaktion wird sich jedoch nur geringfügig auf die Molekulargewichtssteigerung des Produktes auswirken.

Einen wesentlichen Einfluß würde darauf die Reaktion zwischen den Endgruppen von zwei Makromolekülen haben. Damit eine solche Reaktion aber eintreten kann, müßten sich die Bereiche der Makromolekülendgruppen wenigstens teilweise überlappen. Wenn auf dieselbe Menge des ausgefällten Polymeren in der Quellphase eine größere Menge von Endgruppen entfällt, also die Startkettenlänge niedriger ist, so kann man mit größerer Wahrscheinlichkeit eine Überlappung der Endgruppenbereiche annehmen.

Die Möglichkeit einer Annäherung der Endgruppen ergibt jedoch keine genügende Bedingung für den Eintritt der chemischen Reaktion. Unter anderem hängt dies von dem Reaktionsmechanismus ab.

Betrachten wir hier den Reaktionsmechanismus der Hochtemperaturpolykondensation d. h. der nukleophilen Substitution. Nach INGOLD und HUGHES [6] müssen während der Annäherung des nukleophilen Substituenten die drei übrigen freien Raum für den neu hinzukommenden lassen. Dies soll bei einem möglich niedrigen Energieverbrauch im vorübergehend festgelegten Aktivzustand vor sich gehen. Nach entsprechenden Erwägungen ergibt sich, daß hier ein neuer sterischer Grundsatz entsteht [7] und daß der neue Substituent von einer bestimmten Richtung »von der hinteren Seite« kommt. Es wurde röntgenographisch [8] festgestellt, daß der Abstand einer halbgebildeten oder halbgespalteten Bindung nur um 0,30 Å mehr beträgt als in der üblichen Bindung C—Cl. Daher soll angenommen werden, daß die Wahrscheinlichkeit eines Reaktionseintritts nach diesem Mechanismus in der Quellphase ganz gering ist.

Es kann anerkannt werden, daß bei begrenzter Beweglichkeit der reaktiven Endgruppen der fixierten Makromoleküle eine solche Reaktion praktisch ganz unwahrscheinlich ist.

Anders ist es, wenn der Prozeß unter den für die Niedrigtemperaturpolykondensation günstigen Bedingungen verläuft. Unter diesen Bedingungen spielt infolge der Wirkung des elektrostatischen Feldes die Richtung des Angriffs und die gegenseitige Lage der reagierenden Gruppen keine solche Rolle wie im oben erwogenen Fall.

Man kann daher annehmen, daß wenn die Reaktion nach dem monomolekularen Mechanismus möglich ist, dann genügt entsprechende Annäherung der Funktionsgruppen um den Reaktionsverlauf herbeizuführen.

Aus den hier dargestellten Erwägungen ergibt sich, daß unter den für die Hochtemperaturpolykondensation günstigen Bedingungen keine Reaktion im Niederschlag des ausgefällten Polymeren verläuft, dagegen ist im Falle entsprechender Bedingungen für die Niedrigtemperaturpolykondensation trotz der Ausfällung des Polymeren, der weitere Reaktionsverlauf zu erwarten.

Um unsere Erwägungen zu prüfen, haben wir Polykondensation nach der Hoch- und Niedrigtemperaturmethode an verschiedenen Objekten (Bisphenol-A-Bischloroformiat, Bisphenol-A-Isophthalylchlorid, Bisphenol-A-Terphthalylchlorid) ausgeführt.

Wir haben experimentell festgestellt, daß die Reaktion in der Quellphase d. h. nach der Beseitigung von Monomeren und löslichen Oligomeren ausschließlich unter den für die Niedrigtemperaturpolykondensation geltenden Bedingungen verläuft.

Im Zusammenhang damit haben wir weitere Untersuchungen nur unter solchen Bedingungen durchgeführt.

Um eine regelmäßige kinetische Charakteristik zu erhalten, sollte die Änderung des Zahlenmittelwertes des Molekulargewichtes bestimmt werden, jedoch haben wir das Problem in unseren einführenden Untersuchungen etwas vereinfacht, indem wir als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit die Änderungen der Viskositätszahl mit der Zeit angenommen haben. Untersuchungen wurden für alle drei Monomersysteme durchgeführt. Um einen Vergleich anstellen zu können, haben wir die Reaktionen parallel in dem gelöste Monomeren und Oligomeren enthaltenden heterogenen System und im System im Quellzustand, frei von löslichen Komponenten durchgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 1, 2, 3 dargestellt, sie geben Abhängigkeiten $[\eta] = f(\varepsilon)$.

Wie diese Diagramme zeigen, verläuft der Anstieg der Viskositätszahl mit der Zeit unterschiedlich für das gelöste Fraktionen enthaltende System.

Ein deutlich größerer Anstieg ist für die Reaktion zu verzeichnen, die nur in der Quellphase geführt wurde. Es soll hier bemerkt werden, daß die

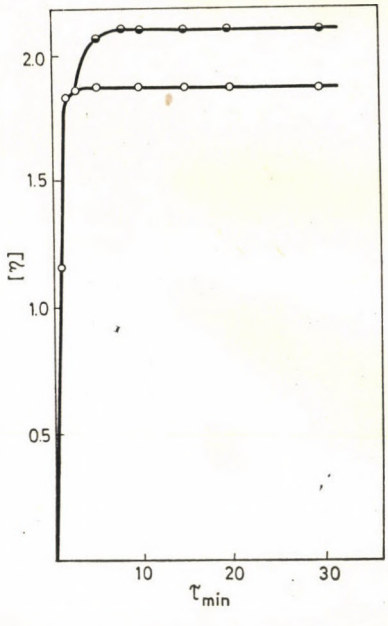


Abb. 1. Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit seinem bis-Chloroformiat

dargestellten Abhängigkeiten teilweise ein scheinbares Bild geben. Selbst die Beseitigung von Oligomeren muß, wenn auch nur unbedeutend, auf die Viskositätszahl Einfluß nehmen.

Trotzdem ist aus den Diagrammen zu ersehen und besonders aus der Abb. 2, daß in der Quellphase ein bedeutend größerer Anstieg des Molekulargewichtes erfolgt als in der heterogenen Phase. Diese Tatsache beweist im Grunde genommen keinesfalls, daß in der Quellphase mehrere chemische Vorgänge in der Zeiteinheit erfolgen. Die Ursache dieser Erscheinung kann auch darin liegen, daß die Reaktionen eines Moleküls des Monomeren oder Oligomeren die Kettenlänge nur unbedeutend erhöht, die Reaktion von zwei Makromolekülen dagegen eine etwa doppelte Erhöhung dieser Größe ergibt.

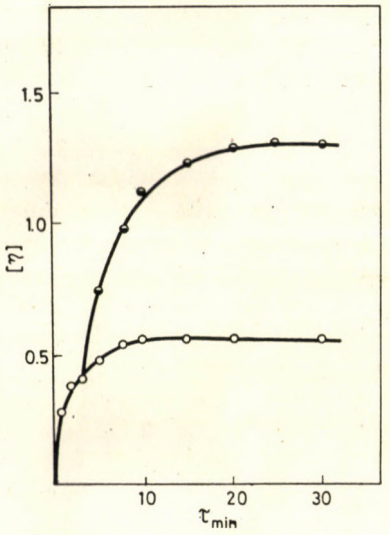


Abb. 2. Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit Isophthalylchlorid

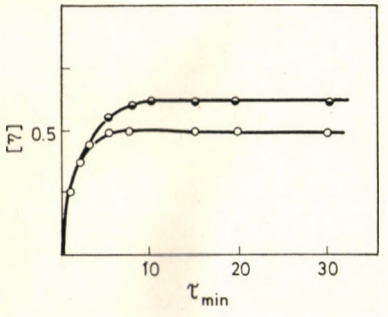


Abb. 3. Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit Terephthalychlorid

Wenn diese Beobachtungen richtig sind, dann sollten die Unterschiede im Prozeßverlauf einen deutlichen Einfluß auf die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte haben.

Die von dr. KAPUŚCIŃSKA ausgeführte Fraktionierung von Polykarbonaten in der Quellphase und in der heterogenen Phase bestätigen bis zu einem gewissen Grade diese Annahme.

Die Diagramme in Abb. 4 und 5 stellen Differentialkurven der Molekulargewichtsverteilung für das im heterogenen System und im System im Quellzustand gewonnene Polymere dar.

Es interessiert uns vor allem das Diagramm 5 für die Reaktion in der Quellphase. Wie man sieht, hat dieses Diagramm ein deutliches Maximum für sehr hohe Molekulargewichte (der Größenordnung von 60—70 Tausend). Dies bezieht sich auf etwa 50% der Masse des gewonnenen Polymeren. Außerdem kommt ein zweites verwischtes, dem Bereich der Molekulargewichte von 9000 bis 40 000 entsprechendes Maximum vor. Es fehlen praktisch Makromoleküle

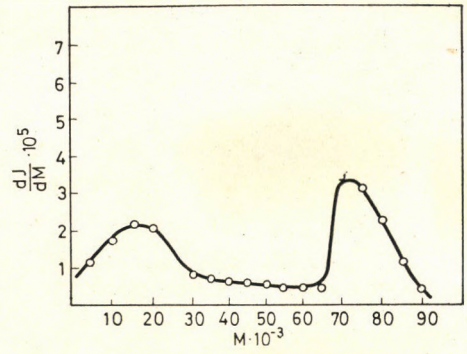


Abb. 4. Differentialkurve der Molekulargewichtsverteilung (Polykondensation in heterogenem System)

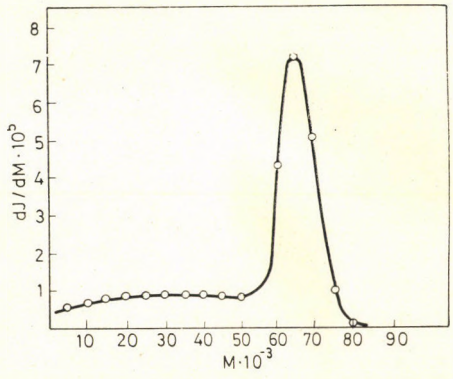


Abb. 5. Differentialkurve der Molekulargewichtsverteilung (Polykondensation in gequollener Phase)

mit mittleren Kettenlängen. Die phenomenologische Interpretation einer solchen Kurvengestalt ist konform mit den bisherigen Erwägungen. Die ausgefällten Makromoleküle werden, wie aus den dargelegten Ergebnissen hervorgeht, in der Quellphase in verschiedenen Lagen festgehalten. Deswegen hat ein Teil der Makromoleküle (in diesem Fall etwa 50%) im Bereich ihrer Endgruppen keine anderen Endgruppen, mit denen sie reagieren könnten. Diese Makromoleküle werden — wenn sie ihre Lage nicht ändern können — infolge der Unakzessibilität ihrer Funktionsgruppen unreaktiv. Dieser Teil von Makromolekülen ist wahrscheinlich für das Auftreten eines unscharfen und niedrigen Maximums für das Molekulargewicht von 10—40 Tausend verantwortlich. Andere Makromoleküle (im untersuchten Fall etwa 50%) sind während der Ausfällung aus der Lösung so gelagert, daß Bereiche ihrer Endgruppen sich wenigstens teilweise überlappen. Aus diesen Makromolekülen entsteht die Fraktion, die für das zweite Maximum auf der Verteilungskurve verantwortlich ist.

Makromoleküle dieser zweiten Gruppe verlieren selbstverständlich nach dem Durchreagieren der Funktionsgruppen, welche gemeinsame Bereiche haben, ebenfalls ihre Reaktivität, weil die übrigen Funktionsgruppen unzugänglich sind. Kurven, die den Reaktionsverlauf darstellen, weisen aus diesem Grunde nach einer gewissen Zeit keine Molekulargewichtserhöhung auf.

Der zur Abszissachse geradlinige parallele Abschnitt auf diesen Kurven stellt somit kein Gleichgewicht dar, sondern die Erschöpfung von zugänglichen Funktionsgruppen.

Im Lichte dieser Erwägungen erscheint die Tatsache einer schnelleren Erreichung des unreaktiven Zustands im heterogenen System als im gequollenen System nicht ganz klar. Die Erklärung liegt hier wahrscheinlich im unterschiedlich kontrollierten Mechanismus der Annäherung der reagierenden Gruppen. Es kann angenommen werden, daß in Anwesenheit von kleinen Molekülen der Monomeren und gelösten Oligomeren die Reaktion meistens zwischen einem kleinem Molekül und einem Makromolekül verläuft. Auf die Annäherung der reagierenden Gruppen hat dann die translative Diffusion dieser kleinen Moleküle einen entscheidenden Einfluß und nicht die Rotation der Kettenendgruppen des Makromoleküls. In solch einem Reaktionsverlauf werden wahrscheinlich die zugänglichen Gruppen der Makromoleküle schneller erschöpft.

Konform mit der dargelegten Erwägung ist die experimentelle Tatsache, daß im Falle des Bisphenols A und des Isophthalylchlorids (Abb. 2) d. h. im Falle der Kette mit niedriger Steifheit und daher von höchster Beweglichkeit, die Reaktion in der Quellphase bedeutend energischer verläuft in den übrigen untersuchten Fällen.

Um ein klareres Bild der beobachteten Erscheinung zu haben und um über mehrere experimentelle Tatsachen zu verfügen, welche die Richtigkeit der

Annahme beweisen können, haben wir weitere Versuche durchgeführt, um den Einfluß verschiedener Parameter auf den Prozeßverlauf zu charakterisieren.

Die Temperatur hat bekanntlich keinen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Niedrigtemperaturpolykondensation. Im Falle einer Reaktion, die eng mit der Beweglichkeit der Endgruppen der Kette und mit Translations- und Rotationsdiffusion gebunden ist, sollte ein deutlicher Einfluß der Temperatur dennoch erwartet werden. Erstens steigt der Quellungsgrad mit der Temperaturerhöhung, zweitens steigt die Energie der thermischen Bewegung.

Die Diagramme in Abb. 5, 6 und 7 zeigen den Temperatureinfluß in heterogenem und gequollenem System auf den Prozeßverlauf der drei untersuchten Monomersysteme.

Wie aus den Diagrammen hervorgeht, kommt dieser Einfluß in allen drei Fällen vor, am deutlichsten kommt er jedoch für die am wenigsten steifen Ketten des Polyesters aus Bisphenol-A und Chloroanhydrid der Isophthalsäure zum Vorschein.

Auf Abb. 8 werden Kurven für den zeitlichen Verlauf der Reaktion in des Bisphenols A mit Isophthalylchlorid in der Quellphase für verschiedene Temperaturen dargestellt. Wie in den vorher angegebenen Fällen sieht man hier, daß nach gewisser Zeit das Molekulargewicht einen konstanten Wert erreicht, welcher niedriger für niedrige und höher für hohe Temperaturen ist. Man kann

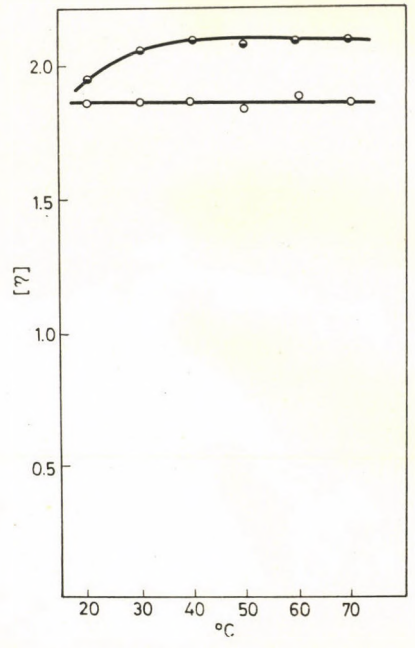


Abb. 6. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit seinem bis-Chloroformiat

annehmen, daß diese Reaktionshemmung durch Erschöpfung von Endgruppen, die in ihrem Bereich andere Gruppen haben, mit denen sie reagieren können, herbeigeführt wird.

Die teilweise unbewegliche reaktive Gruppe verliert, ohne den Reaktivitätsverlust, die Reaktionsfähigkeit, wenn sie sich einer anderen reaktiven Gruppe nicht genügend nähern kann.

Für diese Interpretation spricht die beobachtete Reaktionshemmung, welche nach gewisser Zeit sogar in Anwesenheit von löslichen Oligomeren stattfindet, die nach dem Auswaschen aus dem Gel und nach dem Abfiltern normal reagieren.

Die beobachtete Erscheinung eines längeren Reaktionsverlaufs bis zur Reaktionshemmung bei niedrigeren Temperaturen wird — obwohl nach unserer Interpretation dann eine kleinere Anzahl von reaktionsfähigen Grup

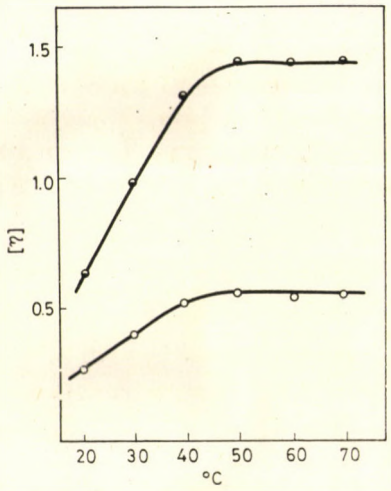


Abb. 7. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit Isophthalylchlorid

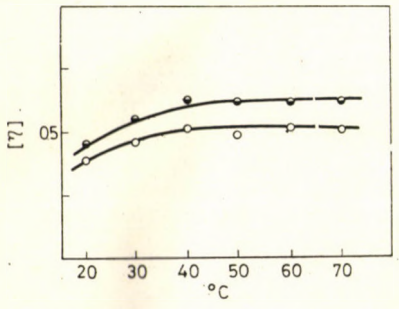


Abb. 8. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur der Reaktionsführung der Polykondensation von Dian mit Terephthalylchlorid

pen vorkommt — in Anbetracht der niedrigeren Energie der thermischen Bewegungen in den Kettengruppen verständlich.

Um diesen Erscheinungen näher zu kommen, wurde einführend der Einfluß des Quellgrades auf den Polykondensationsverlauf untersucht. Als Reaktionsmedium wurden Lösungsmittel mit verschiedener Quellfähigkeit eingesetzt und zwar: Methyläthylketon, Azeton und Azetonitril. Die erhaltenen Ergebnisse können leider nur als Orientationsergebnisse betrachtet werden und lassen keine eindeutige Interpretation zu. Dies ergibt sich erstens daraus, daß mit der Änderung der Quellfähigkeit der Lösungsmittel sich auch die Dielektrizitätskonstante ändert und zweitens daraus, daß auf den Reaktionsverlauf und auf gänzliche oder teilweise Fixierung der Kettenendgruppen zweifellos die Struktur des Polymeren im Quellzustand Einfluß haben muß. Die Polymeren können bekanntlich unter dem Einfluß von Quellmitteln kristallisieren.

Untersuchungen dieser beiden so wesentlichen Faktoren haben wir für die nächste Zeit gelassen, erstens wegen ihrer Kompliziertheit und zweitens deshalb, weil wir ein möglichst genaues Bild von den molekularen Erscheinungen haben wollten, bevor wir an exakte quantitative Fragen herantreten.

Wenn also angenommen wird, daß das Außerachtlassen der erwähnten Faktoren zulässig ist, dann kann aufgrund der von uns erhaltenen Ergebnisse anerkannt werden, daß der Anstieg des Quellungsgrades die Reaktionsbedingungen stark fördert und die Gewinnung von bedeutend höheren Molekulargewichten bewirkt.

Aufgrund der Literaturangaben [6] kann festgelegt werden, daß die Änderung der Dielektrizitätskonstanten, welche den Übergang des einen Lösungsmittels zum anderen begleitet, keine so großen Änderungen bewirken kann.

Ein Parameter, der nach unserer Meinung zur Ergänzung des Bildes der Reaktion in der Quellphase beiträgt, ist die mittlere Kettenlänge des Präpoly-

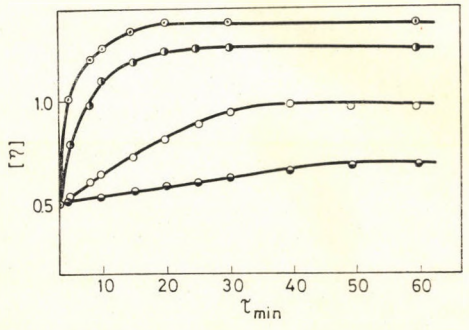


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Verlaufs des Polykondensationsprozesses von Dian mit Isophthalylchlorid

meren. Als Präpolymere haben wir hier konventionellerweise das im heterogenen System unter vorgegebenen Bedingungen und in bestimmter Zeit gewonnene Polymere genannt. Nach Entfernung von löslichen Fraktionen polykondensierte das Präpolymere in der Quellphase weiter.

Auf analoge Weise haben wir in Reaktionen mit dem Präpolymeren von unterschiedlicher Kettenlänge festgestellt, daß die Abhängigkeitskurven des Molekulargewichtes von dem Molekulargewicht des Präpolymeren für alle von uns untersuchten Fälle eindeutliches Maximum zeigen. Diagram 10 stellt diese Kurven dar.

Die Entstehung dieser Maxima kann auf folgende Weise erklärt werden. Wir haben schon festgestellt, daß in den untersuchten Fällen die Reaktion zwischen zwei Makromolekülen mit größerer Kettenlänge ein höheres Molekulargewicht verursacht als die Reaktion zwischen den kürzeren Ketten. Unter unveränderten Reaktionsbedingungen sollte also mit der Kettenlänge des Präpolymeren das Molekulargewicht des Endproduktes monoton steigen. Bis zu einer bestimmten Kettenlänge verläuft der Prozeß tatsächlich auf diese Weise. Wenn nach dem Überschreiten dieser Länge umgekehrte Abhängigkeit folgt, so kann dies durch Änderungen der Reaktionsbedingungen infolge einer zu großen Kettenlänge des Präpolymeren erklärt werden. Unseres Erachtens ist die Annahme zulässig, daß infolge der Verwicklungen der langen Ketten die Anzahl der unzugänglichen Endgruppen steigt.

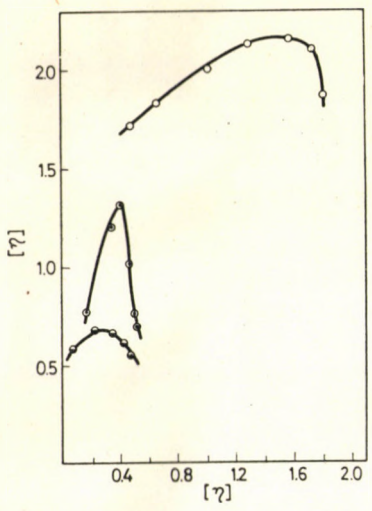


Abb. 10. Einfluß der Kettenlänge der Makromoleküle des Präpolymeren auf den Verlauf des Polykondensationsprozesses

○ — Dian mit seinem bis-Chloroformiat
⊙ — Dian mit Isophthalylchlorid
◒ — Dian mit Terephthalylchlorid

Diese Erscheinung kann auch anders erklärt werden. Die Zahl der reaktiven Endgruppen in einer bestimmten Masse des Polymeren ist der Kettenlänge umgekehrt proportional.

Beim Sinken der Zahl der reaktiven Gruppen in einer bestimmten Masse des ausgefällten Polymeren, also beim Steigen der Kettenlänge des Präpolymeren wird die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Gruppen mit gemeinsamen Bereich geringer. Je länger die Makromolekülketten sind, desto größer ist die Molekulargewichtserhöhung aus jedem chemischen Vorgang, aber zugleich gibt es desto weniger zugängliche reaktionsfähige Gruppen.

Bei zwei entgegengesetzten Faktoren tritt gewiß in der Regel ein den optimalen Bedingungen entsprechendes Maximum auf.

Diese Erwägungen, die sich auf unsere Ergebnisse stützen, haben bisher nur qualitativen Charakter. Wir wollten aber das molekulare Bild der Erscheinung bekommen als unentbehrliche Vorstufe weiterer eingehenderer Untersuchungen. Die Arbeit an diesem Problem ist noch nicht beendet, sie ist erst angefangen worden.

LITERATUR

[1] WINOGRADOWA, S. W., KORSCHAK, W. W., PANKRATOW, W. A., TUR, D. P.: Dokl. AN SSSR. **164,** 563 (1965)
WINOGRADOWA, S. W., KORSCHAK, W. W.: Dokl. AN SSSR **123,** 849 (1958)
WINOGRADOWA, S. W., KORSCHAK, W. W., MIRNOV, J. W., WALECKIJ, P. M.: Izw. AN SSSR ser. chim. **1966,** 70
KORSCHAK, W. W., WINOGRADOWA, S. W., WALECKIJ, P. M., BASKAKOW, A. N.: Dokl. AN SSSR **174,** 849 (1967)
[2] SCHNELL, H.: Ind. Eng. Chem. **51,** 157 (1959)
CONIX, A.: Ind. Eng. Chem. **51,** 147 (1959)
MORGAN, P. W.: Inter. publ. N. I. London, Sydney, 1965
KORSCHAK, W. W., WINOGRADOWA, S. W., BASKAKOW, A. N., WALECKIJ, P. N.: Wysokomol. sojed. **7,** 1633 (1965)
KORSCHAK, W. W., WINOGRADOWA, S. W., WASNIOW, W. A., MITAJSZWILI, T. J.: Wysokomol. sojed. **A, 12** 1113 (1970)
DUBROWINA, D. W., PAWLOWA, S. A., WASNIOW, W. A., WINOGRADOWA, S. W. KORSCHAK, W. W.: Wysokomol. sojed. **A, 12,** 1308 (1970)
[3] TURSKA, E., DEMS, A.: J. Polimer Sci, **C—22,** 407 (1968)
[4] KORSCHAK, W. W., WINOGRADOWA, S. W., WASNIOW, W. A.: Wysokomol sojed. **A, 10** 1329 (1968)
[5] TURSKA, E., DEMS, A.: IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Preprint 1123, Budapest, Hungary (1969)
[6] INGOLD, C. K., HUGHES, E. D.: J. Chem. Soc., 1256 (1937)
[7] CONDREY, C. W. A., HUGHES, E. D., INGOLD, C. K.: J. Chem. Soc. 1210 (1937)
[8] INGOLD, C. K.: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London, 1953

E. TURSKA
Z. WILMANSKI
Institut für Kunstfasern, Technische Universität, Łódź, Polen.

INDEX

КАБАНОВА В. А.: Некоторые новые направления в радикальной полимеризации (Kabanov, V. A.: Some New Trends in Radical Polymerization) 129

ЗВОНАРЖ, В.: Равновесное получение полиангидридов (Zvonar, V.: Formation Equilibria of Polyanhydrides) 157

БОРИСОВ, Г. и ДЕВЕДЖИЕВ, ИВ.: Использование Бис(гидроксиметил) фосфиновйо кислоты (ВГМФК) и ее производных для получения фросфорсодержащих олигомеров и полимеров поликонденсацией [Borisov, G. and Devedziev, I.: Preparation of Phosphorus-Containing Oligomers and Polymers by Polycondensation Using Bis(hydroxymethyl)phosphinic Acid (BHMPA) and its Derivatives] 169

БОРОШ-ДЕВИ, Э. и ТЮДЕШ, Ф.: Исследование кинетики образования полиуретана методом адкабатической калориметрии (Boros-Gyevi, E. and Tüdős, F.: Kinetic Study of Polyurethane Formation by Adiabatic Calorimetry) 191

Zhdanov, A. A.: Polykondensation als eine Methode zur Synthese von Polymeren mit anorganischen Hauptketten des Moleküls (Polycondensation: a Method for the Synthesis of Polymer, Containing Inorganic Main Chains 199

Vinogradova, S. V., Vasnjev, V. A. und Perfilov, Yu. I.: Einige Probleme der Nichtgleichgewichtspolykondensation in Lösung (Some Problems of Non-Equilibrium Polycondensation in Solution) 209

Lasocki, Z., Chruściel, J., Graczik, T., Kulpiński, J. und Piechucki, S.: Einige Probleme der Heteropolykondensation von Organohydroxysilanen mit Organohydrogensilanen (Some Problems of the Heteropolycondensation of Organohydroxysilanes with Organohydrogensilanes) 223

Koton, M. M.: Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrone) mit Phenyloxydgliedern in der Hauptkette [Polybenzimidazopyrrolene (Pyrrons) with Phenyl Oxide Unit in the Main Chain] 233

Hörhold, H. H., Bergmann, R., Gottschaldt, J. und Drefahl, G.: Phenylsubstituierte Poly-*p*-xylylidene, Synthese und Eigenschaften. Unterzeichungen über Polyarylenvinylene VII [Synthesis and Properties of Poly-*p*-xylylidenes) (Polyarylenvinylene, VII] 239

Rafler, G., Reinisch, G. und Bonatz, E.: Kinetik, Stofftransport und Überlegungen zum Mechanismus der metallionenkatalysierten Polyäthylenterephthalat-Bildung (Mass Transport and the Kinetics of Metal Ion Catalyzed Formation of Polyethylene Terephthalate) 253

Čefelín, P.: Ätherbindungen in Poly(äthylenterephthalat) [Ether Bonds in Poly-(Ethylene Terephthalate)] 269

Gottfried, R.: Über Struktur und Eigenschaften harzartiger Polysiloxane (Structure and Properties of Resin-like Polysiloxanes) 275

TEPLYAKOW, M. M. und TSCHEBOTARJOW, V. P.: Polykondensation von Kelaten — eine neue Methode der Polyphenylensynthese (Polycyclocondensation of Kelates: a New Method of Polyphenylene Synthesis) 281

SZÉKELY, T. und TILL, F.: Untersuchung der Kinetik der Polykondensation und des Ablaufes von Zerfallsreaktionen von Polykondensaten mittels gekoppelter Thermogravimetrie-Massenspektroskopie (Kinetic Study of Polycondensation and of the Decomposition of Polycondensates by Simultaneous Thermogravimetry and Mass-Spectrometry) 291

JEDLINSKI, Z.: Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese und Technologie aromatischer Polyester mit kondensierten Naphthylsystemen in der Hauptkette (Synthesis and Technology of Aromatic Polyesters Containing a Condensed Naphthyl System in the Main Chain) 299

RUSZNÁK, I., BERTALAN, GY., ANNA, P., GALAMBOS, GY. und KŐRÖSI, J.: Kinetische Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der kationischen Poly-ε-kaproamid-Bildung (Kinetic Studies on the Mechanism of Cationic Poly-ε-Caproamide Formation) 307

SCHUBANOV, B. A., BOJKO, G. J., ALMABEKOW, O. A. und SALTIBALEW, D. K.: Die Eigenschaften der Polymerbildung auf der Grundlage der Dianhydride der Tetrakarbonsäuren (Properties of Polymer Formation on the Basis of the Dianhydrides of Tetracarboxylic Acids) 323

KORSCHAK, V. V.: Über den heutigen Stand und die Entwicklungsperspektiven der Polykondensationschemie (Recent Developments in the Study of Polycondensation Processes) 345

TURSKA, E. und WILMANSKI, Z.: Über den Verlauf der Polykondensation in der Quellphase (Polycondensation in the Swollen Phase) 373

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Zacsik Annamária

A kézirat nyomdába érkezett: 1974. II. 6. — Terjedelem: 23,10 (A/5) ív 205 ábra

74.3 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

ACTA CHIMICA

ТОМ 81 — ВЫП. 2—3

РЕЗЮМЕ

Поликонденсация, как метод синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул

А. А. ЖДАНОВ

Для полимеров с неорганическими цепями молекул, среди которых важнейшее значение имеют полиорганосилоксаны, одним из главных методов синтеза является гидролитическая поликонденсация.

Гидролиз органосиланов, содержащих функциональные группы у атома кремния, приводит на первой стадии к образованию органосиланолов, которые быстро превращаются в полиорганосилоксаны. Суммарная скорость образования полиорганосилоксана определяется скоростью гидролиза исходного мономера и скоростью поликонденсации образующегося органосиланола. Выделяющиеся при гидролизе побочные продукты оказывают в ряде случаев сильное каталитическое действие на процесс поликонденсации.

При гидролитической поликонденсации рост полимерной цепи проходит в неравновесных условиях. Поэтому образующиеся полимеры обладают большой полидисперсностью и обычно содержат значительное количество циклических соединений. Применение «уравновешивающих» катализаторов позволяет существенно снизить полидисперсность полимера.

В химии полимеров с неорганическими цепями молекул широкое распространение получил метод гетерофункциональной поликонденсации. Многочисленные примеры показывают, что этот метод может быть с успехом использован при получении полиорганогетеросилоксанов, содержащих в полимерной цепи различные элементы.

Высокая гибкость органосилоксановой цепи позволяет использовать метод гетерофункциональной поликонденсации для синтеза спироциклических полимеров, содержащих кремний и другие элементы в качестве центральных атомов в спирановых структурах. Образование спироциклических или пространственно сшитых полимеров в большей степени зависит от природы разветвляющего элемента и от длины цепи взятого в реакцию органосилоксанового олигомера.

Некоторые проблемы совместной неравновесной поликонденсации в растворе

С. В. ВИНОГРАДОВА, В. А. ВАСНЕВ и Ю. И. ПЕРФИЛОВ

Впервые исследовано влияние реакционной способности исходных веществ и условий проведения процесса на состав и строение макромолекул смешанного полимера в процессе неравновесной совместной поликонденсации в растворе (на примере акцепторно-каталитической полиэтерификации некоторых бисфенолов и гексаметленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина).

Введение в начале совместной поликонденсации всего количества интермономера в зону реакции, независимо от различия в реакционной способности используемых сомономеров, приводит к образованию сополимеров со статическим распределением звеньев по полимерным цепям. Более того, даже постадийное (последовательное) введение сомономеров в реакцию не является достаточным условием для получения блок-сополимеров.

Для синтеза блок-сополимеров одностадийной неравновесной поликонденсацией в растворе необходимо, чтобы не только исходные сомономеры отличались по своей активности, но чтобы скорость введения интермономера была меньше скорости его взаимодействия с более реакционноспособным сомономером. Изменяя указанные факторы, можно получать блок-сополимеры с различной длиной блочных фрагментов.

Некоторые проблемы гетерополиконденсации силанов с гидроксисиланами

З. ЛЯСОЦКИЙ

Сначала будет представлено продолжение исследований механизма поликонденсации полигидроксисиланов. Был получен новый ряд замещенных фенилсилантриолов. Кинетическими и другими лабораторными методами были исследованы начальные стадии поликонденсации фенилсилантриола. Были установлены оптимальные условия образования димерного дифенилсилоксантетрола и циклического тетрамерного тетрафенилсилоксантетрола в реакциях:

а) гидролиза трифункциональных фенилсиланов

б) конденсации фенилсилантриола

в) гидролиза тетрафункциональных дифенилдисилоксанов.

Каталитическая конденсация гидроксисиланов с силанами является важным процессом в производстве силиконов. Однако, он не был исследован до сих пор кинетическими методами.

Получен ряд моно- и дифункциональных органогидроксисиланов и органосиланов. Исследованы условия течения гетероконденсации избранных пар мономеров с исключением побочных реакций. Проверена возможность использования ряда растворителей и катализаторов. Для кинетических измерений выбраны диметилформамид в качестве растворителя и хлористый цинк в качестве гомогенного катализатора. Произведены многочисленные измерения скорости реакции и определены порядок, константы скорости, каталитические константы и энергия активации. Сделаны выводы, касающиеся механизма реакции.

Полибензимидазопирролоны (пирроны), содержащие фениленоксидные звенья в основной цепи

М. М. КОТОН

В последние годы возрос интерес к термостойким лестничным полимерам. Одними из наиболее перспективных оказались полимеры, содержащие ароматические кольца, связанные имидазолоновыми группами. Однако, их синтез представляет ряд трудностей и требует дальнейших исследований. Нами проведено изучение синтеза новых полибензимидазопирролонов (пирронов), содержащих в основной цепи различное число фениленоксидных звеньев и их свойств. Было установлено, что введение в макромолекулы пирронов фениленоксидных звеньев позволяет получать блоклестничные полимеры с более завершенной циклической структурой, а следовательно, с хорошими термическими и механическими свойствами. Некоторые из полученных полимеров способны при температурах 300—400 °С переходить в высокоэластическое состояние. Пирроны, содержащие фениленоксидные группы, обладают достаточно высокой термической стабильностью. Свойства пирронов сопоставлены со свойствами близких по строению полиаримидов. При этом показано, что изученные нами пирроны имеют термическую стабильность на 30—35° выше, чем соответствующие полиаримиды.

Фенилзамещенные поли-п-ксилиллдены, их эинтез и свойства

Г. Г. ХЕРХОЛЬД, Р. БЕРГМАНН, Й. ГОТТШАЛЬДТ и Г. ДРЕФАЛ

Незамещенным поли-п-ксилилиден представляет собой желтое, нерастворимое и неплавкое вещество с высоким темновым сопротивлением и хорошей фотопроводимостью в области поглощения.

Были исследованы новые методы синтеза с целью получения растворимого и пленкообразующего вещества типа замещенного поли-п-ксилилидена:

1) «РО»-активированное олефинирование кетонов
2) Дегидрогалогенирование бис-(фенилхлорметил)-бензола
3) Дегидрогалогенирование 2,5-бис-(хлорметил)-терфенила
4) Дегалогенирование бис-(фенилдихлорметил)-бензола.

На основе всех перечисленных методов были получены фенилзамещенные поли-п-ксилилидены с различными положениями фенильных групп и с различным молекулярным весом. Соединения (2) и (4) (см. немецкий текст) дают растворимые продукты конденсата, обладающие молекулярными весами 3000—6000 и 10 000—35 000 г/моль. Введение в ароматические ядра цепи полимера фенильных заместителей в соединении (3) не повышает растворимость. Было исследовано влияние положения заместителя и молекулярного веса на спектры поглощения полимеров.

О некоторых вопросах кинетики, переноса массы и механизма образования полиэтилентерефталата, катализированного ионами металлов

Г. РАФЛЕР, Г. ИРЕЙНШ и Е. БОНАЦ

Была исследована кинетика образования полиэтилентерефталата в поликонденсационной системе с искусственным смешением при соблюдении постоянства переноса массы, а также при изменяющейся толщине статистического тонкого слоя.

При строгом соблюдении закона второго поядка времени, величины эффективных констант скоростей для ионов металлов различной валентности указывают на то, что каталитическая способность ионов металлов определяется их зарядом и способностью к комплексообразованию. Ионный радиус, который одновременно с зарядом иона должен определять степень поляризации эфирного карбонила, однако, не оказывает решающего влияния вследствие образования промежуточного хелата.

Увеличение эффективности катализатора с увеличением заряда катиона свидетельствует о «кислотоподобном механизме» образования полиэтилентерефталата, катализированного ионами металлов.

На основе результатов относительно зависимости эффективной константы скорости от толщины слоя можно полагать, что скорость поликонденсации, измеренная макроскопически, является результатом совместного влияния реакции образования, переноса гликоля и обратной реакции.

Эфирные связи в полиэтилентерефталате

П. ЧЕФЕЛИН

Обсуждаются механизм образования 2,2-оксидиэтиловых звеньев в высокомолекулярном полиэтилентерефталате и возможности образования ацетальдегида и 2-метил-1,3-диоксолана в ходе поликонденсации бис-(2-гидроксиэтил)-терефталата или терефталевой кислоты с этиленгликолем. Ацетальдегид, образующийся за счет побочных реакций, рассматривается как соединение, способствующее образованию внутренних 2,2′-оксидиэтиловых мостиков в линейной макромолекуле вследствие взаимодействия с концевыми 2-гидроксиэтиловыми группами и с дальнейшим элиминированием его из линейного

ацеталя без образования карбоксильных групп на концах цепочки. На основании сопоставления температур плавления и концентраций карбоксильных групп полиэфиров, полученных из терефталевой кислоты и этиленгликоля путем этерификации и поликонденсации в присутствии катализаторов на основе элементов 3, 4 и 5 периодов, уксуснокислой сурьмы и трифенилфосфата, сделан вывод о различном характере реакций, протекающих при образовании карбоксильных и эфирных групп.

О структуре и свойствах смолообразных полисилоксанов

Р. ГОТТФГИД

Подходящими исходными продуктами для силиконовых смол являются хлорсиланы. При их гидролизе образуются силанолы, которые реагируют далее с образованием полисилоксанов. Последние термодинамически устойчивы и разлагаются лишь при жестких условиях.

Органические группы отщепляются при различных условиях. Так, для фенильной группы полагается ионный механизм, а для метильной группы — радикальное воздействие.

Поликонденсация кеталей как новый метод синтеза полифениленов

М. М. ТЕПЛЯКОВ и В. П. ЧЕБОТАРЕВ

На примере этилового кеталя п-диацетилбензола показано, что полициклоконденсация кеталей ароматических ацетильных соединений позволяет получать полимеры полифениленового типа.

Детально изучена модельная реакция циклоконденсации диэтилкеталя ацетофенона. Выяснено влияние целого ряда факторов 1,3,5-трифенилбензола и предложен механизм циклоконденсации кеталей.

Совместной полициклоконденсацией этиловых кеталей различных диацетильных ароматических соединений и ацетофенона получены плавкие и растворимые полифенилены с относительно невысоким молекулярным весом (2000—5000) и активными концевыми группами, способными к дальнейшей поликонденсации при нагревании. Термообработка этих полифениленов приводит к получению полимеров сетчатого строения, обладающих высокой термо- и теплостойкостью.

В работе исследована зависимость основных свойств синтезированных полимеров от их строения.

Исследование кинетики реакций поликонденсации и деградации поликонденсатов с помощью установки, связывающей термовесы с масс-спектрометром

Т. СЕКЕИ и Ф. ТИЛЛЬ

Известно, что процессы поликонденсации и деградации, ведущие к образованию молекул какого-либо летучего вещества, могут быть исследованы и количественно охарактеризованы, в случае обеспечения достаточной точности эксперимента, с помощью измерения изменения веса (термогравиметрия) и продуктов разложения в газовой фазе (масс-спектрометрия). Термогравиметрия является точным и чувствительным методом измерения суммарной скорости поликонденсации или деградации. Наиболее пригодным для этих целей, как нами было предложено уже ранее, является метод ДДТГ. Преимущество данного метода заключается в том, что наряду с простым и точным определением кинетических параметров простых реакций, он позволяет обнаружение комплексного характера реакций. В настоящей работе демонстрируется, как данный метод может быть применим для рассмотрения двух параллельных реакций. Для этого вводится новая функция, содержащая относительную скорость двух конкурирующих реакций, обозначаемая через

S. Величины I и K, также находящиеся в уравнении, описывающем процесс двух конкурирующих реакций, могут быть определены на основе термогравиметрических измерений уже известным способом. Для экспериментального определения зависимости S может быть использован масс-спектрометр, подключенный к термовесам, в случае если существуют два таких ключевых компонента, каждый из которых характеризует отдельную реакцию.

Описывается установка и ее работа.

Синтез и технология ароматических полиэфиров, содержащих конденсированную нафтиловую систему в основной цепи

З. ЕДЛИНСКИЙ

Были исследованы физические, и в первую очередь, термические свойства полиэфиров, образующихся из дигидрокси-динафтилена и хлоридов орто-, изо- и терефталевой кислот. Согласно результатам исследований, симметрично построенные эфиры обладают высокой термической стабильностью. Были исследованы термические свойства 25 новых кополиэфиров с суперароматическим строением. Пленки из этих полимеров обладают высококачественными изолирующими свойствами. Были также синтезированы имидны полиэфиры, среди которых некоторые оказались материалами с высокой термостабильностью.

Кинетика и механизм реакции катионного образования поли-é-каприоамида

И. РУСНЯК, ДЬ. БЕРТАЛАН, П. АННА и ДЬ. ГАЛАМБОШ

Авторы предлагают новый механизм катионной полимеризации лактама. Согласно этому механизму, рост цепи происходит посредством переноса протона, приводящего к предварительному равновесию, затем под ацилирующим влиянием протонированного лактама образуется аддитивное соединение с большой реакционной способностью, приводящее в зависимости от условий реакции либо к росту цепи путем перераспределения, либо к образованию амидина за счет потери воды. На основе этого можно утверждать, что при исследовании полимера число концевых групп равно, в действительности, сумме аминовых и амидиновых групп, т. е. результаты исследований не позволяют судить о количестве тех или других групп, или об их соотношении.

Указанные амидиновые соединения образуются при использовании различных типов инициаторов: и в гидролитической полимеризации, и в полимеризации, инициируемой солями амина или солями сильных кислот. Однако, их роль и влияние на полимеризацию при использовании различных типов инициатора также различаются.

Авторами разработан метод параллельного определения двух основных концевых групп, на основе которого было измерено изменение концентрации аминовых и амидиновых концевых групп в полимеризации лактама, инициированной н-бутиламин · HC_5.

Свойства полимеров на основе диангидридов тетракарбоновых кислот

Б. А. ШУБАНОВ, Г. Й. БОЙКО, О. А. АЛМАБЕКОВ и Д. К. ШАЛТИБАЕВ

Изучены условия синтеза фотоаддуктов бензола, алкилбензола, арилбензола, галоидзамещенных бензола и малеинового ангидрида.

В зависимости от структуры взятого ароматического углеводорода выход диангидридов составил от 30 до 90%.

Проведены систематические исследования взаимодействия ангидридов, диангидридов и имидов карбоновых кислот с высокополярными растворителями, *Θ,Θ*-диметилацетамидом, *Θ,Θ*-диметилформамидом, диметилсульфоксидом.

Показано, что при использовании в качестве диангидрида: алкил-арилзамещенных бензола и малеинового ангидрида с диаминами были получены полиимиды, растворимые в полярных органических растворителях. Термоустойчивость полиимидов в зависимости от структуры взятых компонентов лежит в пределах от 300 до 450 °С.

Показана возможность синтеза полихинонов двухстадийным способом путем ацилирования ароматических и гетероароматических соединений производными ароматических тетракарбоновых кислот.

Современное состояние поликонденсации

В. В. КОРШАК

В докладе рассматриваются современное состояние области поликонденсации и основные направления научных исследований. Краткий исторический обзор предшествует разделу, рассматривающему современное состояние промышленности поликонденсационных полимеров. Далее дается определение поликонденсации, после чего приводится общая характеристика различных полимеров реакций поликонденсации и их особенностей. Подробно описываются особенности равновесной и неравновесной поликонденсации и подчеркивается различие в основных закономерностях этих процессов.

На ряде примеров рассматриваются особенности различных видов поликонденсационных процессов и их основные закономерности: пути регулирования величины молекулярной массы, механизм реакции, а также строение образующихся макромолекули, в частности, возникновение аномальных звеньев в макромолекулах. Рассматривается влияние среды в акцепторно-каталитической поликонденсации на механизмы реакции и особенности стереоспецифической поликонденсации, позволяющей получать стереорегулярные поликонденсационные полимеры. В заключение делается попытка обобщения рассмотренного материала и на его основе формулируются задачи научных исследований в области поликонденсации, ставящих своей целью расширение синтетических возможностей этого метода и получение практически-важных полимеров.

Доклад является кратким введением к основному материалу, изложенному в двух монографиях: 1) В. В. Коршак, С. В. Виноградова, «Равновесная поликонденсация», М. Наука, 1968 г., 2) В. В. Коршак, С. В. Виноградова «Неравновесная поликонденсация», М., Наука, 1972 г.

В этих монографиях содержится более подробный материал для рассмотрения вопросов современного состояния поликонденсации.

Исследование протекания процесса поликонденсации в набухшей фазе

Э. ТУРСКА

На основе теоретических рассуждений показано, что в набухшей фазе не только маловероятно, но и невозможно протекание реакций между концевыми группами макромолекул по механизму нуклеофильного замещения $S_{N}1$, однако, возможно и вероятно протекание реакций по общеосновному механизму катализа $S_{N}1$. Эти рассуждения были подтверждены экспериментальными данными.

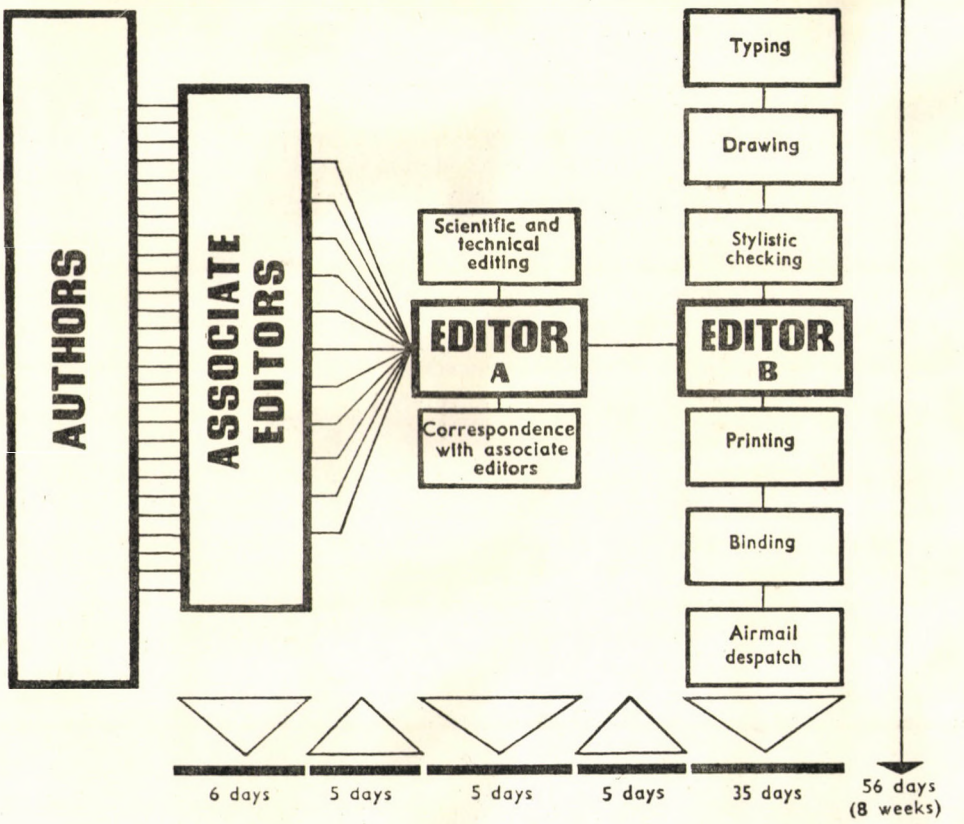
Было найдено, что в набухшей фазе, свободной от растворенных низкомолекулярных фракций, реакция протекает только в условиях, благоприятствующих механизму $S_{N}1$.

Исследовано влияние на ход реакции таких параметров, как температура, степень набухаемости полимеров, длина цепи исходного полимера.

Приведена качественная интерпретация наблюдаемых явлений.

RADIOCHEMICAL AND RADIOANALYTICAL LETTERS

An International Journal for RAPID Communication in Radiochemistry and Radioanalytical Chemistry



ELSEVIER SEQUOIA S.A.
LAUSANNE

AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

JOURNAL OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY

International journal dealing with all aspects of nuclear analytical methods

Journal of Radioanalytical Chemistry has an international Editorial Board, whose members are distinguished specialists from all parts of the world - from Moscow to San Diego, from Prague to Tokyo.

The main subjects covered are:

Activation analysis
Radiometric analysis
Radioreagent analysis
Radiometric titration
Isotope dilution analysis
Beta, gamma, X-ray and neutron absorption and backscattering
Analytical separations involving radionuclides
Instrumentation and automation for radioanalytical chemistry

Journal of Radioanalytical Chemistry provides the reader with important and up-to-date information on research being carried out all over the world. Data and Bibliography Sections and a section entitled Laboratory of the Issue help to serve this purpose.

Journal of Radioanalytical Chemistry appears generally in three or four volumes per year of some 480 to 500 pages each, published in several issues in English, French or German. Size: 17 × 25 cm. Subscription rate per volume: US $32.00

Journal of Radioanalytical Chemistry is published jointly by

AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest

ELSEVIER SEQUOIA
Lausanne

JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS

An international forum for communications on thermal investigations

Journal of THERMAL ANALYSIS has an international Editorial Board, the members of which are distinguished specialists from all over the world.

AIMS AND SCOPE

The main subjects covered are: thermogravimetry, derivative thermogravimetry, differential thermal analysis, dilatometry, differential scanning calorimetry, thermometry, evolved gas detection, evolved gas analysis, multiple techniques and miscellaneous thermal methods (including the thermal method with various instrumental techniques), instrumentation for the thermal method. Papers dealing with these subjects are published in the following sections: Original Research Papers, Short Communications, Special Reviews, Bibliography Section, Modern Instruments. The Special Reviews section is reserved for papers that have been published in greater detail in some journal for a special branch of scientific field or industry.

Papers submitted to the journal may deal with any field of chemistry, metallurgy or mineralogy, e.g. they may deal with inorganic, organic or polymeric materials and they may cover biochemical, mineralogical or metallurgical applications.

Journal of THERMAL ANALYSIS is published bimonthly comprising about 720 pages per year. Size: 17×25 cm. Subscription rate per volume: US $32.00

Journal of THERMAL ANALYSIS is published jointly by

AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest

HEYDEN & SON LIMITED
London

ACTA ALIMENTARIA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

publishes original papers in the field of food science and technology (physico-chemistry, chemistry, analysis, biology, microbiology, enzymology, engineering, automation and economics related to fundamental principles of the production, preparation, preservation, packaging and examination of foods) in English.

Contributions to ACTA ALIMENTARIA are regularly abstracted or indexed in all reference journals.

ACTA ALIMENTARIA is as a rule a quarterly. Four issues make up a volume of some 400 to 500 pages yearly.
Subscription rate per volume: US $32.00

AKADÉMIAI KIADÓ
Publishing House of the
Hungarian Academy of Sciences
BUDAPEST

AKADÉMIAI KIADÓ, H-1363 Budapest, P.O.B. 24

☐ Please enter my/our subscription for ACTA ALIMENTARIA for one volume

☐ Please enter a standing order for ACTA ALIMENTARIA beginning with

DATE . . . . . .

☐ Please send a specimen-copy free of charge

NAME . . . . . .

ADDRESS . . . . . .

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Correspondence with the editors should be sent to the same address

The rate of subscription is $ 32.00 a volume.

Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (1389 Budapest 62, P. O. B. 149. Account No. 218 10990) or with representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de $ 32.00 par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P. O. B. 149. Compte-courant No. 218 10990) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпуска составляют один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции

Подписная цена — $ 32.00 за том.

Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P. O. B. 149. Текущий счет № 218 10990) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Reviews of the Hungarian Academy of Sciences are obtainable at the following addresses:

ALBANIA
Drejtorija Qëndrone e Përhapjes dhe Propagandimit të Librit
Kruga Konferenca e Pazes
Tirana

AUSTRALIA
A. Keesing
Box 4886, GPO
Sydney

AUSTRIA
GLOBUS
Höchstädtplatz 3
A-1200 Wien XX

BELGIUM
Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St.-Jean
Bruxelles

BULGARIA
HEMUS
11 pl Slaveikov
Sofia

CANADA
Pannonia Books
2, Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA
Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. 88

CZECHOSLOVAKIA
Artia
Ve Směčkách 30
Praha 2
Poštovní Novinová služba
Dovoz tisku
Vinohradská 46
Praha 2
Mad'arská Kultura
Václavské nám. 2
Praha 1
SLOVART A. G.
Gorkého
Bratislava

DENMARK
Ejnar Munksgaard
Nörregade 6
Copenhagen

FINLAND
Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE
Office International de Documentation et Librairie
48, rue Gay-Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC
Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16
Leipzig 701
Zeitungsvertriebsamt
Fruchtstraße 3—4
1004 Berlin

GERMAN FEDERAL REPUBLIC
Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN
Blackwell's Periodicals
Oxenford House
Magdalen Street
Oxford
Collet's Subscription Import Department
Dennington Estate
Wellingsborough, Northants.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
4—5 Fitzroy Square
London W. 1

HOLLAND
Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA
Hind Book House
66 Babar Road
New Delhi 1

ITALY
Santo Vanasia
Via M. Macchi 71
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze
Techna
Via Cesi 16.
40125 Bologna

JAPAN
Kinokuniya Book-Store Co. Ltd.
826 Tsunohazu 1-chome
Shinjuku-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo-Central

KOREA
Chulpanmul
Phenjan

NORWAY
Tanum-Cammermeyer
Karls Johansgt 41—43
Oslo 1

POLAND
RUCH
ul. Wronia 23
Warszawa

ROUMANIA
Cartimex
Str. Aristide Briand 14—18
Bucureşti

SOVIET UNION
Mezhdunarodnaya Kniga
Moscow G—200

SWEDEN
Almquist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
S—101 20 Stockholm

USA
F. W. Faxon Co. Inc.
15 Southwest Park
Westwood Mass. 02090
Stechert Hafner Inc.
31. East 10th Street
New York, N. Y. 10003

VIETNAM
Xunhasaba
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA
Forum
Vojvode Mišića broj
Novi Sad
Jugoslavenska Knjiga
Terazije 27
Beograd

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

V. BRUCKNER, GY. DEÁK, K. POLINSZKY,
E. PUNGOR, G. SCHAY, Z. G. SZABÓ

REDIGIT

B. LENGYEL

TOMUS 81 FASCICULUS 4

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1974

ACTA CHIM. (BUDAPEST) ACASA 2 81 (4) 385–483 (1974)

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

DEÁK GYULA és HARASZTHY-PAPP MELINDA

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112/91 Műegyetem) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (1363 Budapest Pf 24. Bankszámla 215 11488), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (1389 Budapest 62, P.O.B. 149 Bankszámla: 218 10990) vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereich der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten. Abonnementspreis pro Band: $ 32,00.

Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Außenhandels-Unternehmen »*Kultúra*« (1389 Budapest 62, P.O.B. 149 Bankkonto Nr. 218 10990) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 385—431 (1974)

ELEKTROTHERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNG HOCHREINER ALUMINIUMOXID-FRITTEN

(MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF DAS W–Al_2O_3–Ni SYSTEM DER ELEKTRONENRÖHREN)

A. J. Hegedűs und Á. Arató

(TUNGSRAM, Forschungsinstitut, 1340 Budapest)

(Eingegangen am 24. Juli 1972)

Elektrische Leitfähigkeit und elektrischer Durchschlag wurden zwischen 1000—1700 °C mit W-, Pt- und Ni-Elektroden untersucht. An Hand von Strom-Temperatur-, bei konstanter Temperatur Strom-Zeit-, Strom-Spannung-, Strom-Partialdruck-Kurven konnte festgestellt werden, daß sich die gemessene Bruttoleitfähigkeit aus Plasma-, Kristallrandschicht- sowie Kristallinnenleitfähigkeit zusammensetzt, unter welchen Bedingungen einmal diese, das andere Mal jene Stromtransportart überwiegt. Es wurden die Elektrodeneinflüsse sowie die anomale negative und positive Emission des mit Korundfritte überzogenen W-Fadens analysiert, die Rolle der Halbleitereigenschaften geklärt; weshalb *n*-Leitung infolge Glühbehandlung in *p*-Leitung und umgekehrt übergehen kann, weshalb Innen- und Eigenleitung neben Randschicht- und Extrinsicleitung vernachlässigbar ist. Einfluß von Restgassauerstoff und die entscheidende Wirkung des mit dem bedeckten W-Faden eingeschleppten gebundenen Sauerstoffs auf Leitfähigkeit und den Durchschlag werden erläutert. Reaktionen sind angegeben worden, die die Leitfähigkeit erhöhen bzw. vermindern, d. h. den Einbau von Wolfram steigern bzw. vermindern. Mit Hilfe der aufgestellten Hypothese ließen sich Ergebnisse und Annahmen widerspruchsfrei deuten und kritisieren, ferner Werkserfahrungen der Röhrenfabrikation über Strom und Durchschlag zwischen Heizfaden und Kathode erklären.

Einleitender Rückblick

Den unmittelbaren Anlaß zu der vorliegenden Arbeit gab eine Betriebsstörung vor 23 Jahren, die wegen schlechter Isolation zwischen Heizfaden und Kathode (I_{HK}) in der Radioröhrenproduktion eintrat. Es wurde die Enthüllung der Ursachen zur Aufgabe gestellt, da nicht nur die elektrische Leitung des Heizfadenisoliermaterials, sondern auch die Emission des W-Substrats, der Ni-Kathode, sowie Restgaswirkung und Verunreinigung durch Getter- oder eingeschleppte Fremdstoffe in Frage kamen [1—5]. Wir konnten beweisen, daß für den in Richtung Ni → Al_2O_3 → W fließenden schädlichen I_{HK} das damals benutzte Stupakoff [6] Kunstkorundpulver verantwortlich war, weil an der Oberfläche seiner Kristallite beim Aufsintern eine gut leitende Glasschicht zustandekam. Dieser I_{HK} wurde stets von einer grauen Anfärbung der weißen Al_2O_3-Schicht begleitet, die auf W-Imprägnierung zurückgeführt und durch die Steigerung der Meßtemperatur oder Meßspannung (V_m) über einen bestimmten Wert, bei jeder Röhre bzw. Al_2O_3-Fritte hervorgerufen werden konnte. Die W-Imprägnierung kam nicht durch die Verdampfung,

sondern durch die Oxidation des Wolframs, Wärme- oder Elektronentransport und darauffolgende Reduktion des Oxids zustande. Unrichtig durchgeführte Getterung kann die innere Oberfläche der Ni-Kathodenröhre und die Al_2O_3-Isolierschicht mit BaO verunreinigen und einen starken I_{HK} hervorrufen.

Die analytischen Methoden [3, 7], die zu diesen Untersuchungen entwickelt wurden, werden heute zur Qualifizierung hochreiner Elektrokorundpulver [8] und zur schnellen flammenphotometrischen Bestimmung von Ba, Sr, Ca in der Emissionsschicht einer einzigen Elektronen- oder Leuchtröhren-Katode [9] verwendet.

Unsere damaligen Untersuchungen haben Forschungsarbeiten in Gang gesetzt [10—18], die zu verschiedenen Herstellungsmethoden isolierender Korundpulver führten, z. B. Glühen der Tonerde in Luft- [10—12] oder Wasserstoffatmosphäre [16], Flammenhydrolyse von Aluminiumäthylat [13—15], Ausglühen von katalytisch gewonnenen Hydroxylblüten des metallischen Aluminiums [17], oder Glühen des aus Al-Salzlösungen — in erster Reihe aus $Al_2(SO_4)_3$-Lösung — gefällten Al-Hydroxids zuerst in Luft, dann in H_2 [18]. Mit Flammenhydrolyse wird heute das DEGUSSA C Al_2O_3 hergestellt [19], und nach dem Verfahren von KATSCHALOWA—DUKAI läßt sich ein porenfreigesintertes durchscheinendes Al_2O_3 gewinnen, das zur Herstellung von Lucalox-Lampen [20] geeignet ist. Es wurde auch eine Technologie zur kontinuierlichen Bedeckung von W-Fäden und -Spiralen mit Al_2O_3 [21] ausgearbeitet.

Erst nach diesen Ergebnissen haben wir uns der elektrothermoanalytischen Untersuchung (ETA) des W–Al_2O_3–Ni Systems zugewandt. Zuerst mußte eine geeignete Versuchsmethode ausgesucht werden [22, 23], dann folgte die Erforschung der erwarteten Elektrodeneinflüsse mit W-, Ni- und vergleichsweise mit Pt-Elektroden. Die Versuchsergebnisse erwiesen, daß die Intensität der Ionenemission die sich beim ersten Aufglühen eines W-Drahtes im Vakuum messen ließ, mit der seit der vorangegangenen Glühbehandlung verstrichenen Zeit, mit dem Partialdruck der korrosiven Gaskomponenten (p_{O_2}, p_{H_2O}, p_{CO_2}) der während dieser Zeit mit dem Wolfram in Kontakt gewesenen Gasatmosphäre, und mit der Dicke der auf dem W-Faden entstandenen Oxid-Hydroxid-Korrosionsschicht proportional ist. In Normalatmosphäre — d. h. in feuchter Luft — verläuft diese Korrosion nach einem anfangs parabolischen, dann ins lineare übergehenden Zeitgesetz. Sie kann nach Abkühlung des W-Drahtes von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur bereits bei einem Restgasdruck von 10^{-6} Torr gemessen werden [24] und das Brummen der Elektronenröhren, ihren I_{HK}, ja sogar Durchschlag zwischen Heizfaden und Kathode, sowie das Abblitzen von Glühlampen beim Einschalten verursachen. Steigt der p_{O_2} — eventuell der p_{H_2O} und/oder p_{CO_2} — über 10^{-7} Torr, dann läßt sich der Abbau des glühenden W-Fadens [26—29] in Form von

$$\underset{1300}{W_3O_9} \rightarrow \underset{1400}{W_2O_6} \rightarrow \underset{1650}{WO_2} \rightarrow \underset{1900}{O} \rightarrow \underset{2650}{W} \rightarrow \underset{3000\ °C}{WO}$$

wo die Temperatur im Falle der Verbindungen dem Konzentrationsmaximum, im Falle von Sauerstoff und Wolfram – deren Konzentration mit der Temperatur ansteigt – dem Anfang der Nachweisbarkeit zugehört.

Abbauprodukten nachweisen [29]. Die Intensität des W-Transports steigt infolge mechanischer Einwirkung (Schlag, Spannung, Deformation) momentan, vorübergehend eruptionsartig an. Zusammenfassend muß man bei einer Wolframfadenelektrode mit folgenden Elektrodeneinwirkungen rechnen [30]:

a) Reaktionen mit den von der Elektrodenoberlfäche desorbierten Hauptkomponenten und Verunreinigungen der Korrosionsschicht (Moleküle, Molekülionen, Atome, Atomionen), ab $\sim$ 800 °C [24—26].

b) Einwirkung der von der Elektrode emittierten Elektronen, die bei konstanter Temperatur konstant ist und mit steigender Temperatur zunimmt. Der Elektronenstrom selbst, war mit unserer Apparatur von 1200 °C beginnend meßbar [24—26].

c) Reaktionen mit den Verbindungen die im W-Transport teilnehmen und der Wechselwirkung zwischen W-Elektrode und aggressiven Komponenten der Gasphase — an erster Stelle O_2, H_2O, CO_2 —, zwischen W-Elektrode und Al_2O_3 bzw. seinen Verunreinigungen entstammen, ab $\sim$ 1100 °C [27—29, 31].

d) Reaktionen mit solchen Teilchen (vor allem Na- und K-Ionen oder -Atomen) die aus dem Inneren oder aus der Randschicht der Elektrode wegen einem Hedvall-Effekt (Rekristallisation, plötzliche mechanische Einwirkung) emittiert werden, ab 1300 °C [26, 32].

e) Beeinflussung durch fremde Teilchen, die aus dem Inneren des rekristallisierten W-Drahtes an die Oberfläche diffundieren und dann emittiert werden (vor allem Na- und K-Ionen), ab $\sim$ 2000 °C [25, 26, 32]. In einem Vakuum von 10^{-6} Torr überdeckt ab 2300 °C die Verdampfung und/oder der Transport des Wolframs alle sonstigen Erscheinungen [26].

f) Effekte die durch solche Feststoffe ausgelöst werden, welche als Produkte von Reaktionen zwischen Wolfram oder Wolframoxid und Al_2O_3 bzw. ihren Verunreinigungen entstehen — z. B. $Al_2(WO_4)_3$, Al_xWO_3, $W_xAl_2O_3$ — und Rand- oder Interfaceschichten bilden, ab $\sim$ 1000 °C [30].

Bei einer Ni-Elektrode ist die Wirkung *a)* um 1—2 Größenordnungen schwächer und die Ni-Verdampfung beginnt bereits ab 1300—1350 °C zu stören. Die Elektrodenwirkung *b)* erreicht erst um 50—100 °C höher den gleichen Wert wie bei der W-Elektrode, wegen Differenzen zwischen den Austrittsarbeiten (W: 4,5 eV und Ni: 4,9 eV). Elektrodenwirkung *c)* konnte bei der Ni-Elektrode nicht beobachtet werden, und auch in der Literatur wurde kein Hinweis auf Ni-Transport durch Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen im betreffenden Temperaturbereich von 800—1300 °C aufgefunden [31]. Elektrodenwirkung *d)* kann ebenfalls vernachlässigt werden, weil im erwähnten

Temperaturbereich beim Ni keine allotrope Umwandlung und Rekristallisation stattfindet, und der Klopfeffekt um 1—2 Größenordnungen kleiner ist als beim Wolfram. Eine Elektrodenwirkung von Typ *e)* ließ sich nicht messen, mit der Wirkung *f)* muß jedoch unbedingt gerechnet werden. Ni-Metall reagiert zwar im Vakuum oder in inertem Gas bis 1300 °C nicht mit Al_2O_3, mit WO_3 können sich aber Nickelwolframate, gegebenenfalls Nickelwolframbronzen bilden. NiO und WO_3 reagieren ebenfalls zu Wolframaten. NiO und Al_2O_3 ergeben den wohlbekannten Nickelaluminatspinell. All diese Reaktionsprodukte beeinflussen die elektrischen Eigenschaften des Al_2O_3 allerdings nur in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturintervall, weil sie im Vakuum bereits über 1200 °C zu Al_2O_3 und flüchtigem NiO bzw. Wolframoxid zerfallen [33].

Versuchsmethodik

Die verwendete Apparatur [30, 34—38] wurde bereits an anderen Stellen, in Zusammenhang mit den ETA-Untersuchungen von W- und Ni-Drähten, beschrieben [22—26] (am ausführlichsten: [23]). Als Ergänzung wurde nur eine spezielle Ersatzvorrichtung benötigt,

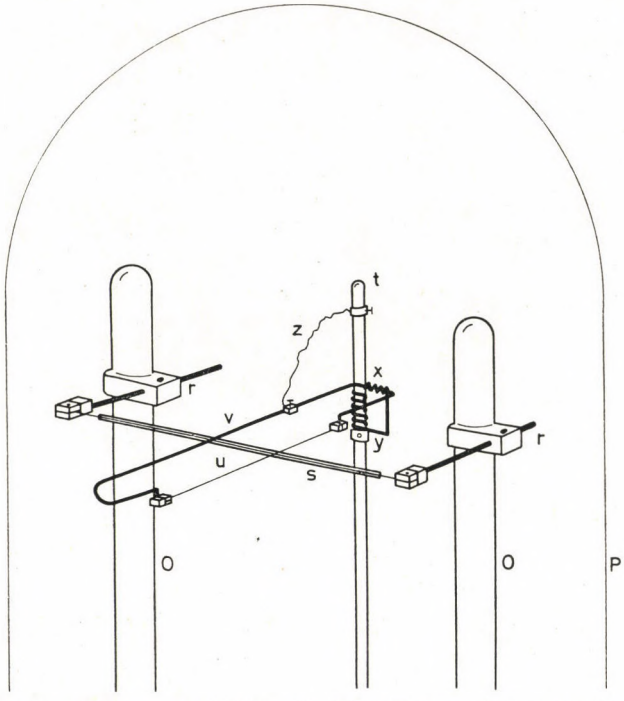


Abb. 1. Ergänzende Vorrichtung zu [23] für die ETA-Untersuchung von hochreinem Al_2O_3. *o* Elektrodenhalter von 16 mm ∅; *p* Rezipient; *r* Metallverbindungsstücke zur Einspannung der Proben; *s* Wolframdraht von 0,18 mm ∅ mit Al_2O_3-Überzug von 40 oder 80 μm Dicke; *t* Halter für die Gegenelektrode; *u* Gegen- oder Sammeldrahtelektrode; *v* vernickelter Eisendrahtrahmen (2 mm ∅) zur Ausspannung der Gegenelektrode; *x* Rechteckiger Körper zur Hälfte spiralisiert aus vernickeltem Eisendraht von 2 mm ∅; *y* Stellring; *z* Kontakt zwischen Gegenelektrode und Halter

deren Prinzip aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die mit dem Rahmen v ausgespannte bloße W-Gegenelektrode u kann mit Hilfe der beiden Spiralen des rechteckigen Rahmens $x-y$ von außen her elektromagnetisch horizontal und vertikal bewegt und somit auf verschiedene Stellen des mit Al_2O_3 bedeckten Wolframfadens (Wolframfadenelektrode) s aufgelegt werden. Dadurch ließ sich die punktförmige Berührungsstelle der Gegenelektrode beliebig wechseln, ohne Belüftung und Öffnung des Rezipienten. Dies war nicht nur wegen Zeitersparnis wichtig — Belüftung, Verlegung der Gegenelektrode, mehrstündige Evakuierung — sondern vielmehr deshalb, weil auf diese Weise auch diejenigen Vorgänge unter vollständig gleichen Versuchsbedingungen untersucht werden konnten, die sich beim Zustandebringen und bei der Unterbrechung des Kontaktes abspielen, beziehungsweise aus der Veränderung des Meßpunktes ergaben.

Zur Messung der Stromstärke diente ein Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit: 0,86 · $\cdot 10^{-8}$—0,86 · 10^{-3} A/Skalenteil) oder notfalls ein Oszilloskop. Die Meßspannung (V_m) wurde Anodenbatterien entnommen, die Versorgung mit Heizstrom geschah durch Akkumulatoren bzw. stabilisierten Wechselstrom vom Netz [23, 25]. Die Temperatur wurde im Falle von neu eingelegten Proben mit einem Schmidt—Haensch Mikropyrometer gemessen, nach RUDNICK—CARRONA [39] korrigiert [24, 34—38] und auf Heizstrom abgestimmt, weil bei wiederholten oder verschiedenartigen Messungen an derselben unangerührt eingeklemmten Probe die Temperatur stets mit dem Heizstrom eingestellt wurde. Zur Sicherung einer konstanten O_2- oder H_2-Atmosphäre mußte in die Grundplatte des Rezipienten, an die Stelle einer Ersatzstromeinführung (m Abb. 2 [23], und m Abb. 1 [25]) ein Nadelventil eingebaut werden, womit der gewünschte Druck durch ständiges Durchsaugen des betreffenden Gases sich konstanthalten ließ. Während der Druckeinstellung wurde die Probe selbstverständlich nicht geheizt.

Als Untersuchungsmaterialien dienten 12 cm lange unbedeckte bzw. in 100 mm Länge mit Al_2O_3 bedeckte TUNGSRAM (Budapest) W-Drähte von 0,18 mm Durchmesser; Pt-Draht für Thermoelemente von 0,2 mm Durchmesser sowie für vakuumtechnische Zwecke hergestellter Ni-Draht von 99—99,9% Reinheit und ebenfalls 0,2 mm Durchmesser. Die elektrophoretische Bedeckung geschah im Werk unter Betriebsverhältnissen [1, 2, 40]. Dabei wurde das in 40 oder 80 μm Schichtdicke aufgetragene Kunstkorundpulver 5 Minuten bei 1600 °C in wasserdampfhaltigem H_2 und 5 Minuten bei 1400 °C in trockenem H_2 gesintert. Bei Pt-Drähten war die Temperatur der ersten Sinterung 1500 °C.

Die analytischen Daten der untersuchten DEGUSSIT [41], FELDMÜHLE [42] und NORTON [43] Aluminiumoxide sind in Tabelle I angegeben. Nach den oben definierten Glühprozessen konnte man die unter dem Namen »β-Al_2O_3« bekannte Natriumaluminatphase in den aufgesinterten Al_2O_3-Überzügen nicht mehr nachweisen.

Wo nicht anders angeführt, war die Meßspannung stets $V_m = 240$ V= und der Restgasdruck 2—5 · 10^{-6} Torr. Diesem Restgasdruck entsprechen annähernd $p_{O_2} = 0{,}7—3 \cdot 10^{-6}$ Torr und $p_{CO_2} = 0{,}1—0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Torr Partialdrücke [44].

Der Auswahl der Versuchsmethodik und dem Aufbau der entsprechenden Einrichtung gingen natürlich Informierung in der Literatur und Durchführung orientierender Versuche voraus [22]. Zuerst wurde mit einem klassischen Verfahren gemessen [45—56]. Es stellte sich aber bald heraus, daß elektrische Leitfähigkeit und Polarisationserscheinungen in stehender bzw. strömender Luft-, N_2- oder H_2-Atmosphäre, zwischen 800—1400 °C praktisch unabhängig von der An- oder Abwesenheit der gepreßten Al_2O_3-Pastillen (1,2 cm Durchmesser und 1 mm Dicke) waren. Die jeden anderen Effekt überdeckende Ionenleitung (Plasmaleitung) der umgebenden Gasphase konnte auch durch die Anwendung eines gasgespülten doppelwandigen Einsatzschutzrohres aus Quarzglas nicht bis zu einem vernachläßigbaren Stromstärkewert herabgedrückt werden. Solche Ströme von $< 10^{-7} — 10^{-8}$ A ließen sich nur dann erreichen, wenn eine der Elektroden aus der Heizzone herausgezogen wurde. Auch die zur Beseitigung der Gasleitung empfohlene Meßtechnik mit Schutzelektrode [55, 57—59] erwies sich in unserem Fall als ungeeignet, und zwar wegen der Porosität der Probe. Auf Grund dieses Sachverhalts, aber auch deshalb, weil auf diesem Weg Informationen, die die in den Radioröhren herrschenden reellen Verhältnisse widerspiegeln, weniger zu erwarten waren, haben wir die klassische Methode verworfen. Darauf haben die Versuchsergebnisse allerdings aufmerksam gemacht, daß die Elektrizitätsleitung der Gasphase sehr einfach zur kontinuierlichen Registrierung und Überwachung der Verunreinigung des Gasraumes von Glühöfen verwendet werden kann — z. B. zur Feststellung, ob ein reinigender Glühvorgang abgelaufen ist oder nicht —, wozu nur zwei Nadelelektroden in die Heizzone des Ofens einzusetzen sind.

Nach MILLNER und HORACSEK [60] wurde auch die Möglichkeit der Gleichstromwiderstandsmessung [22] mit Hilfe eines Dielektrometers [61, 62] geprüft. Die bis höchstens 650 °C durchgeführten Messungen zeigten deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Aluminiumoxiden. Die lg R—T Kurven wiesen bei sämtlichen Proben drei charakteristische Etappen auf:

Tabelle I

Analytische Kenndaten der untersuchten und einiger verwandten Aluminiumoxide

Bezeichnung des Oxids	Verunreinigungen in Gewichtsprozent											Spez. BET Oberfläche m_2/g	Durchschnittl. Teilchen- ⌀ μm	Verunreinigende »β-Kristallphase« qual. nachweisbar
	C	CaO	Fe_2O_3	HCl	MgO	Na_2O	Schwermetalle	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Gesamtverunrein.			
DEGUSSA [41]														
VT		0,1	0,05			0,25		0,05			0,45	5,5	4	gut
MA		0,1	0,05			0,35		0,05			0,55	4,3	4	gut
VM		0,1	0,05			0,35		0,05			0,55	3,5	3—4	
VG		0,05	0,04			0,05		0,05			0,19	2,0	5	
VGA		0,05	0,04			0,1		0,05			0,24	6,2	4—5	nicht
C			0,2	0,5		0,05	0,0005	0,1	0,1		0,45	100	0,02	
FELDMÜHLE [42]														
BFFS		0,02	0,018		0,005	0,1		0,017	0,018		0,18	2,3	4	gut
NORTON [43]														
38—500	0,01	0,02	0,04		0,02	0,04		0,03		0,01	0,2		11,1	
38—900												2,8	4	sehr schwach

Bemerkungen: Die analytischen Daten stammen aus Spezifikationen der Herstellerfirmen [41—43], mit Ausnahme der spezifischen Oberflächen und Röntgenanalysen, die eigene Messungen sind. Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind mikroskopisch oder sedimentometrisch (Micromerograph, MSA Particle Size Analyzer) bestimmt worden. Die aus der spez. Oberfläche berechneten durchschnittl. Teilchendurchmesserwerte sind ungefähr um eine Größenordnung kleiner. Die Hauptkristallphase ist α-Al_2O_3, das sogenannte β-Al_2O_3 ist ein Na-Aluminat von der Zusammensetzung $Na_2Al_{22}O_{34}$ [59, 116 und Gy. GYARMATHY, A. J. HEGEDŰS: Mikrochim. Acta *1974*, 539].

Zwischen 20 und 60 °C steigt der Widerstand mit zunehmender Temperatur steil an. Der Ausgangswert und die Steilheit sind für die Probe bezeichnend und vom p_{H_2O} der umgebenden Gasphase abhängig. Wird von 60—100° abgekühlt, so stellt sich der Ausgangszustand wieder ein. Vermutlich handelt es sich in diesem Bereich um eine Elektrizitätsleitung in flüssiger Phase, die infolge des physisorbierten Wassers in der Oberflächenschicht entsteht.

Zwischen 60 und 250 °C ist der Widerstand so groß, daß er mit Hilfe eines Galvanometers von 10^{-9} A Empfindlichkeit nicht gemessen werden konnte.

Zwischen 250 und 650 °C nimmt der Widerstand mit zunehmender Temperatur ab. Hier handelt es sich wahrscheinlich um die Plasmaleitung der Gasphase, die infolge der Desorption des chemisch gebundenen Wassers und sonstiger Verunreinigungen bzw. ihrer Ionisation zustandekommt. Die Hystereseschleifen der bei 600 °C aufgenommenen I—V-Charakteristiken weisen auf Polarisationseffekte hin.

Ebenso wie MILLNER und HORACSEK, konnten auch wir keinen Zusammenhang zwischen den erhaltenen Ergebnissen und dem späteren Verhalten des untersuchten Al_2O_3 in der Elektronenröhre entdecken. Daraus zogen wir die Schlußfolgerung, daß diese Methode zuallererst über solche Oberflächeneigenschaften informiert, die nach den erwähnten Hochtemperatursinterungen der Heizfadenherstellung nicht mehr charakteristisch für den Oberflächenzustand der Al_2O_3-Fritte in der Röhre und deswegen höchstens zur Beurteilung der für die elektrophoretische Bedeckung [2] wichtigen Eigenschaften verwertbar sind.

Erst auf Grund der geschilderten Versuchsergebnisse und von Literaturangaben [1, 40, 63—71] haben wir den Aufbau einer solchen Einrichtung angestrebt, mit welcher die Anordnung in der Röhre am besten angenähert, und ein sinnvolles Kompromiß zwischen möglichst getreuer Modellierung der Verhältnisse in der Elektronenröhre und klarer Übersichtlichkeit der Versuchsbedingungen erreicht werden kann.

Versuchsergebnisse

Die ETA-Untersuchungen des W | Al_2O_3-Fritte | Ni-Systems erwiesen sich deshalb als notwendig, weil die Literaturangaben zur Ausbildung eines befriedigenden einheitlichen Bildes über das elektrische Verhalten dieses speziellen Systems nicht ausreichten. Aus den zahlreichen Ergebnissen über Einkristalle [50, 72—77] können z. B. keine Schlüsse auf die elektrischen Eigenschaften des polykristallinen Al_2O_3 gezogen werden, weil das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenvorgängen grundsätzlich abweicht [50, 78—80] und die Mannigfaltigkeit von Hypothesen [67, 68, 70, 81—84], die über Mechanismen der elektrischen Leitung bzw. des Durchschlags des auf W-Heizfaden aufgesinterten Korundpulvers vorliegen, keine eindeutige Stellungnahme erlaubt.

Mit derselben Probe ließen sich tagelang gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten, falls an der Einspannung des bedeckten W-Fadens nichts gerichtet wurde. Bei Parallelmessungen an neueingespannten Proben, bei welchen die Temperatur stets erneut kalibriert werden mußte, war die quantitative Übereinstimmung der Meßwerte wegen der Unreproduzierbarkeit der genauen Einklemmung, der Kontaktfläche und der Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung usw. ungenügend. Der Verlauf der ETA-Kurven, ihre Form, der Charakter der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Stromstärke stimmten jedoch immer sehr gut überein. Dementsprechend werden nachfolgend nur typische, zahlreiche Parallelmessungen kennzeichnende Elektrothermokurven wiedergegeben, die Angabe von Durchschnittswerten der an verschiedenen Mustern gemessenen Stromstärken wird absichtlich weggelassen.

Emissionsströme

Frühere Untersuchungen [22] haben bereits gezeigt, daß die Thermionen- und Elektronenemission bei der ersten Vakuumaufglühung des mit Al_2O_3 überzogenen W-Drahtes zwischen 1050—1400 °C wesentlich stärker ist als beim blanken W-Draht [24—26]. Besonders die Kationenemission wird durch die Anwesenheit des Al_2O_3 gesteigert. Vorglühen im Vakuum verringert die Intensität beider Emissionen um Größenordnungen [22].

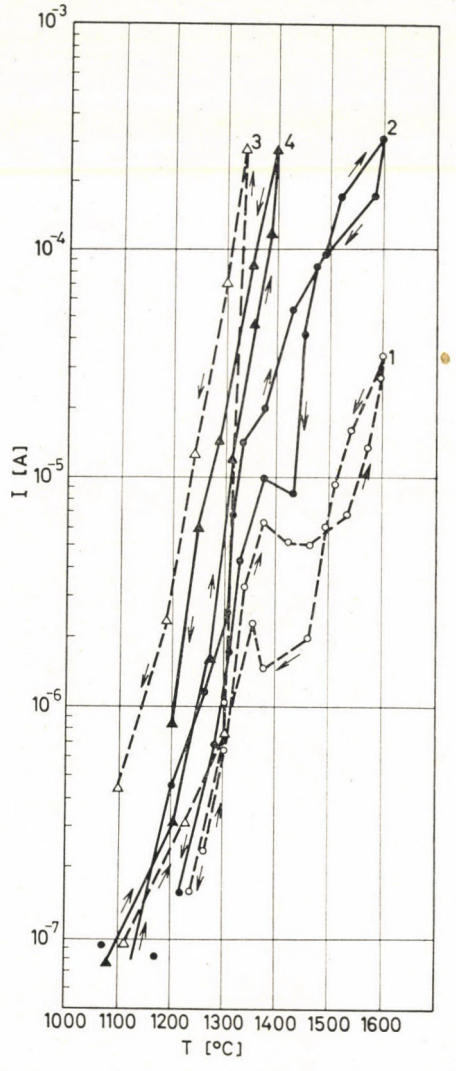


Abb. 2. Kathodenemission des mit Al_2O_3 bedeckten und nachträglich von dem Überzug befreiten W-Drahtes (Kurven 1 und 2) bzw. des bedeckten W-Drahtes (Kurven 3 und 4). —— Emission beim ersten Aufglühen im Vakuum; - - - Emission beim zweiten Aufglühen im Vakuum; ↑ bei zunehmenden und ↓ bei abnehmenden konstanten Temperaturen

Beim Messen der Emissionsströme wurde die bloße W-Gegenelektrode ~ 1 cm weit von der in 100 mm Länge eingespannten Probe kreuzförmig untergebracht, obwohl der Abstand der Sammelelektrode die Intensität des Emissionsstromes nicht beeinflußte. Die Untersuchung der Kathodenemission von Fabrikneuen W-Drähten, von solchen die in blankem Zustand den Glühprozessen der werkmäßigen Heizkörperfertigung unterworfen, und von solchen die im Werk mit Al_2O_3 bedeckt aber nachträglich entblößt wurden, ergab in Stromstärkebeziehung mehr oder weniger abweichende, im Charakter ihres Verlaufs jedoch stets gleiche, den Kurvenpaaren 1 und 2 in Abb. 2 entsprechende Charakteristiken, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen [24, 26]. Infolge wiederholter Aufglühungen im Vakuum nimmt die Thermoelektronenemission allmählich zu bis sie die Intensität des im Vakuum thermisch gereinigten Wolframs [25, 26, 85, 86] erreicht, wobei auch ihre Aktivierungsenergie E_a den aus den Geraden in Abb. 3 errechenbaren Wert von 5—5,5 eV annimmt. Diese Aktivierungsenergie entspricht auf Grund der Temperaturabhängigkeit des emittierten Elektronstromes

$$I = ae^{-E_a/RT} \tag{1}$$

(wo a ein Häufigkeitsfaktor, die Aktionskonstante ist) und des Richardsonschen Gesetzes

$$j = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b_{Me}}{T}} \ [A/cm^2] \tag{2}$$

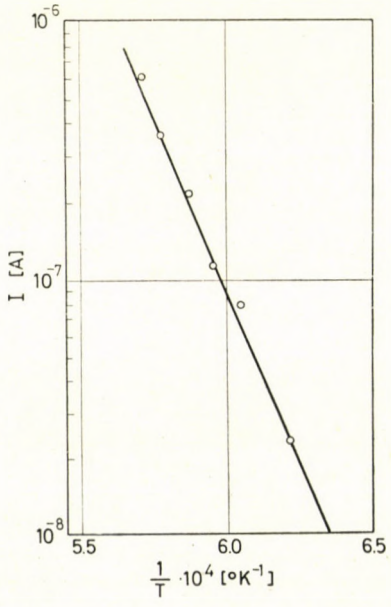


Abb. 3. Elektronenemission des mit Al_2O_3 bedeckten und nachträglich durch Abbröckeln entblößten W-Drahtes, nach 5-minütiger Reinigung durch Glühen im Vakuum bei 2500 °C

(wo A eine Universalkonstante, $b = \varphi/k$, φ die Austrittsarbeit und k die Boltzmannsche Konstante ist) einer Austrittsarbeit von $\varphi_W = 4{,}7-5{,}2$ eV.

Wesentlich signifikanter ist der Unterschied zwischen der Kathodenemission des reinen und mit Al_2O_3 bedeckten Wolframfadens. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur geht aus den Kurven 3 und 4 der Abb. 2 hervor. Die Kathodenemission des bedeckten Fadens ist anfangs viel stärker als die der unbedeckten Fäden, nimmt aber wegen der mit den Messungen verbundenen Glühbehandlungen allmählich bis zur Elektronenemission des reinen W-Drahtes ab. Diese Abnahme konnte zwischen 1300—1650 °C auch bei konstanter Temperatur gut gemessen werden. Inzwischen vermindert sich auch die Aktivierungsenergie des Vorgangs, indem sie sich von einem höheren Wert dem oben genannten Literaturwert des thermisch gereinigten Wolframs nähert. Nach dem Erreichen der konstanten Kathodenemission bei 1600 °C ergab die Temperaturabhängigkeit die Gerade a in Abb. 4, aus der die Aktivierungsenergie von 6,0 eV bzw. eine Austrittsarbeit von 5,7 eV resultieren.

Der negative Emissionsstrom des Al_2O_3-überzogenen Wolframdrahtes nimmt mit zunehmendem p_{O_2} stark ab.

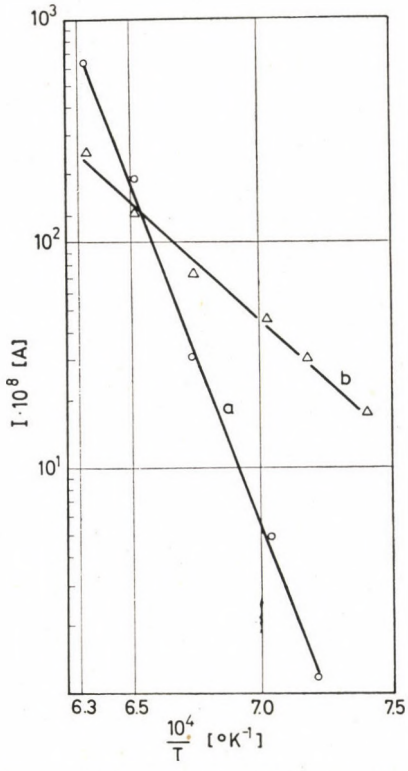


Abb. 4. Kathodenemission des mit Al_2O_3 bedeckten W-Drahtes (Kurve a) und Leitfähigkeit der Al_2O_3-Deckschicht (Kurve b)

Auf ähnliche Weise wurde auch die Ionenemission des positiv geschalteten bedeckten W-Fadens untersucht. Dabei wurde die Temperatur in Sprüngen von 100 °C gesteigert und die Anodenemission bei jeder Temperatur bis zum Abklingen gemessen. Die in Abb. 5 wiedergegebene Kurvenschar zeigt die charakteristischen rasch abklingenden Anfangsabschnitte der Emission.

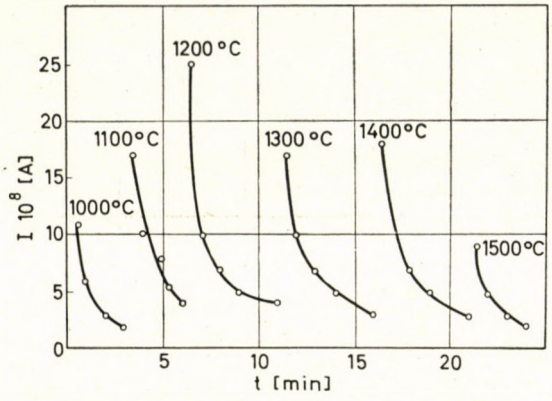


Abb. 5. Anodenemission des mit Al_2O_3 bedeckten W-Drahtes

Übergangsströme im Aluminiumoxid

In dem für die Elektronenröhren wichtigen Betriebstemperaturbereich von 1000—1500 °C ließ sich bis $V_m \leq 240$ V beim Berühren des negativ geschalteten bedeckten und aufgeglühten Wolframfadens mit der positiv geschalteten blanken und kalten Wolframdraht-Gegenelektrode, außer den beschriebenen Emissionsströmen praktisch kein additionaler Übergangsstrom messen. Nach Zustandekommen des Kontaktes konnte allein der Emissionsstrom wahrgenommen und ein meßbarer Strom im Al_2O_3 nur auf Kosten eines Durchschlags erreicht werden. Die Steigerung des p_{O_2} von $4 \cdot 10^{-6}$ auf $200 \cdot 10^{-6}$ Torr führte zu einer reversiblen Abnahme des Emissionsstromes [34].

Wenn der Al_2O_3-überzogene W-Draht bei aufgelegter Gegenelektrode nach Evakuierung und einer Kontrollmessung bei Raumtemperatur ohne Ausschalten der Meßspannung rasch auf 1250 °C erhitzt wurde, so entstanden bei der weit überwiegenden Mehrzahl der positiv geschalteten bedeckten und aufgeglühten W-Drähte typische Strom–Zeit-Charakteristiken, z. B. Kurve *b* in Abb. 6. Man sieht, daß dem scharfen Maximum des positiven Emissionsstromes, welcher auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, ein langsam stärker werdender Übergangsstrom folgt, der meistens ein flaches Maximum durchläuft und dann einen Sättigungswert erreicht. Dieser Gleichgewichtsstrom wird im Folgenden Übergangsstrom genannt. Es ist kennzeichnend für ihn,

daß er zwischen 1000—1500 °C viel stärker ist als der bei umgekehrter Polarität meßbare Emissionsstrom, und daß seine Temperaturabhängigkeit — aus dem Durchschnittswert von 30 Messungen — der Geraden *b* in Abb. 4 entspricht, woraus sich eine Aktivierungsenergie von 2,4±0,2 eV ergibt. Die Aufnahme der einzelnen Arrhenius-Geraden geschah jeweils mit neuen Proben.

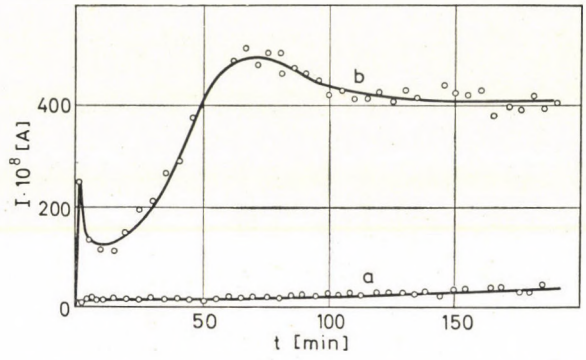


Abb. 6. Ausbildung der Gleichgewichtsleitung bei 1250 °C, $4 \cdot 10^{-6}$ Torr Restgasdruck, positiv geschaltetem W-Trägerdraht und 80 μm dicker, poröser Al_2O_3-Schicht aus Feldmühle Bikorit BFFS, Norton Alundum 38—900 oder DEGUSSA VG Aluminiumoxiden. Kurve *a* nach Auftragung im Werk und 26stündiger Reinigung durch Glühen im Vakuum bei 1250 °C; Kurve *b* ebenso wie *a* aber ohne Reinigung durch Glühung

Zuerst wurde bei einer genügend hohen Temperatur (1300—1350 °C) die Einstellung des Sättigungsstromes abgewartet und dann bei abnehmenden konstanten Temperaturen der Übergangsstrom gemessen, weil so einer bestimmten Temperatur wegen Hysterese stärkere Ströme zugehören, als bei steigenden konstanten Temperaturen.

Wenn diejenigen W-Drähte, die durch lg I—1/T Geraden von annähernd gleichen Richtungstangenten und I—t Kurven von einer der Kurve *b* in Abb. 6 entsprechenden Form gekennzeichnet sind, vor der TA ohne angelegter V_m= im Vakuum 26 Stunden lang bei 1250 °C ausgeglüht wurden, so entstanden Geraden wie sie aus Abb. 6a ersichtlich sind. Auf diese Weise verringert sich also die Intensität des Übergangsstromes um eine Größenordnung. Der Sättigungsstrom ist zeitlich konstant, falls die Meßbedingungen unverändert bleiben, oder die Meßspannung inzwischen vorübergehend abgeschaltet wird. Wenn aber inzwischen ohne angelegter V_m auf höhere Temperaturen erhitzt wird, so kommen bei erneutem Anlegen der Meßspannung verringerte Stromstärken zustande. Die Abnahme der Stromstärke ist desto größer, je länger der spannungslose Zustand dauert. Diese Erscheinung ist in Abb. 7 veranschaulicht.

Der Einfluß des Vakuumglühens kommt auch bei konstanter Temperatur und Veränderung der Kontaktstelle der Gegenelektrode zur Geltung. In

solchen Fällen wird nämlich das Al_2O_3 an der nächsten neuen Kontaktstelle desto länger ohne Wirkung eines elektrischen Kraftfeldes im Vakuum geglüht, je später es an die Reihe kommt. Die ersten fünf Kurven der Abb. 8 zeigen denn Fall, wo im Laufe von fünf Tagen täglich 180—300 Minuten, insgesamt 1300 Minuten lang bei 1250 °C und einer $V_m =$ von 240 V geglüht wurde, ohne Änderung der Kontaktstelle. Die nächsten fünf Kurven geben dagegen eine solche analoge Meßreihe wieder, bei welcher die Kontaktstelle der Gegenelektrode nach der Aufnahme jeder Kurve geändert wurde, so daß das Al_2O_3 an

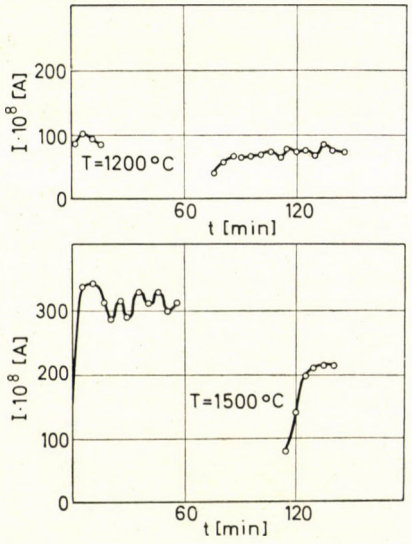


Abb. 7. Die Wirkung der Glühung im Vakuum auf den Gleichgewichtsstrom ohne angelegter Spannung. Obere Abb.: Stromausbildung, Glühen ohne angelegter Meßspannung und erneute Leitfähigkeitsmessung, konstante Temperatur 1200 °C. Untere Abb.: Stromausbildung und erneute Leitfähigkeitsmessung bei 1200 °C, Glühung ohne angelegter Spannung bei 1500 °C

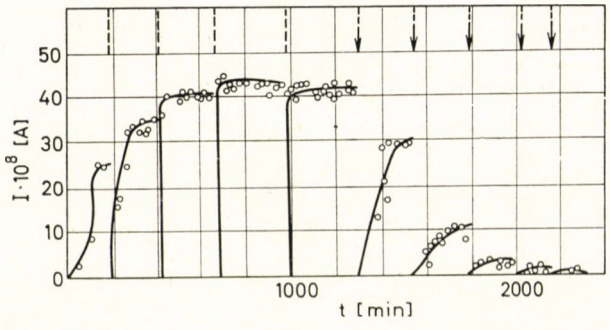


Abb. 8. Wirkung des Vakuumglühens auf die elektrische Leitfähigkeit des Feldmühle BFFS Kunstkorunds. Meßanordnung nach Abb. 1, V_m= 240 V, T = 1250 °C. – – – Beginn eines neuen Meßtages ohne Veränderung der Kontaktstelle; – – → bei veränderter Kontaktstelle

der letzten Stelle insgesamt 1000 Minuten bei 1250 °C glühte. Zwischen den einzelnen täglichen Messungen wurde die Heizung des bedeckten W-Drahtes ausgeschaltet, das Vakuum jedoch während beiden Meßreihen aufrechterhalten.

Mit der Zahl der neuen Kontaktstellen nahm die Stromstärke ab und die Aktivierungsenergie des Elektrizitätstransportes zu. Beim ungeglühten Al_2O_3 betrug sie 2,1—2,5 (Abb. 4b) und nach einem ausreichend langen Vakuumglühen $\geqq$ 3 eV. Derselbe Effekt konnte auch im Falle kürzerer Glühzeiten und höherer Temperaturen (1500—1600 °C) beobachtet werden.

Wenn die Polarität des geheizten, überzogenen W-Drahtes nach der Ausbildung des Sättigungsstromes (Abb. 6b) für je 5, 10, 20 und 60 Minuten gewechselt wurde, so stieg die Stromstärke im Moment des Umschaltens zu Kathode sprunghaft auf das 2—3fache und klang rasch bis zum Ausgangswert ab. Beim Zurückschalten zu Anode fiel dagegen die Stromstärke zuerst ein wenig unter den Ausgangswert und stieg nachher langsam bis zur ursprünglichen Stromstärke [35] an.

Die Anwendung von W-, Pt- oder Ni-Drahtgegenelektroden mit größerem Durchmesser änderte nichts an den bisherigen Ergebnissen, die Verringerung der Al_2O_3-Schichtdicke erhöhte die Leitfähigkeit.

Nach der kontaktfreien Untersuchung des Emissions- und Übergangsstromes mit negativ geschalteten geheizten und bedeckten Drähten, konnten am Al_2O_3 keine Veränderungen wahrgenommen werden. Dagegen bemerkte man an der Oberfläche der Al_2O_3-Schicht unter der Kontaktstelle der Gegenelektrode, nach der Ausbildung des Sättigungsstromes gemäß Abb. 6b, eine graue Anfärbung. In Elektronenröhrenbetrieben sind graue, graufleckige, bei durchgeschlagenen Heizfäden metallisch glänzende dunkelgraue (»schwarze«) Heizkörper mit kraterartigen Vertiefungen wohlbekannt. In den Kratern kann man die Anwesenheit von Wolfram leicht nachweisen, weil sich in ihnen verhältnismäßig viel metallisches Wolfram anhäuft. Im grau gewordenen Al_2O_3 ist dagegen die analytische Identifizierung schwieriger, da viel geringere Mengen vorliegen und nur lokale Anreicherungen bestätigt werden müssen. Öfters stellt sich auch die Frage, ob das An grauen nicht etwa durchAusscheidung von Kohlenstoff oder Aluminium oder durch Bildung von Aluminiumsuboxiden verursacht wird, wobei der Verdacht meistens auf die Anwesenheit von Ölspuren aus der Öldiffusionspumpe, auf Kohlenstoffverunreinigungen des Wolframs, auf kohlenstoffhaltige Verbindungen im Restgas bzw. auf die Reduktion des Al_2O_3 [63, 87—89] fällt. Obwohl die Gegenwart des Wolframs in der grau gewordenen Al_2O_3-Schicht bereits früher nachgewiesen werden konnte [3], und die gegenwärtige Einrichtung hinsichtlich der getreuen Nachahmung der in der Elektronenröhre herrschenden Bedingungen wiederholt mit Erfolg überprüft wurde (nach der Ummontierung der Kathode aus einer Röhre in den Rezipienten der Versuchseinrichtung blieb der I_{HK} unverändert), haben wir die Entstehung der Grautönung erneut untersucht.

Dazu wurde eine in Abb. 9 schematisch dargestellte Phantomröhre gebaut, mit welcher die Versuche gemäß Abb. 6 und 8, nach Evakuierung unter Ausheizung und üblicher Getterung mit Barium, in einer elektronen-

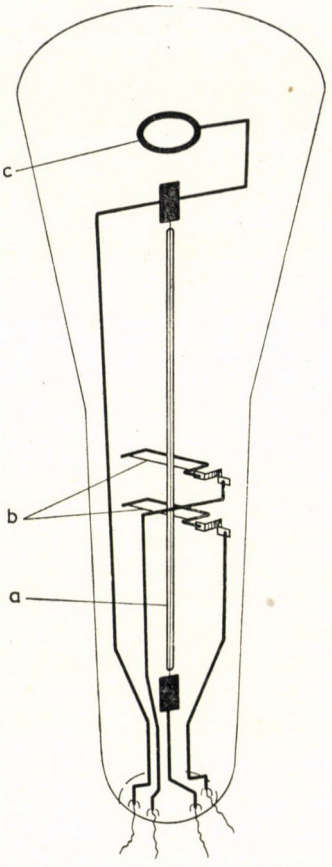


Abb. 9. Phantomröhre zur Kontrolluntersuchung der Gleichgewichtsleitung, W-Imprägnierung und des Durchschlags in einem radioröhreähnlichen, geschlossenen, gegetterten Vakuumraum. *a* 0,18 mm dicker W-Draht mit 80 μm dicker Al_2O_3-Schicht; *b* ausgespannte W-Drahtgegenelektroden von 0,1 mm ∅; *c* Halter für das Ba-Getter.

röhreähnlichen Restgasatmosphäre reproduziert wurden. Die Ergebnisse wichen in keiner Beziehung von den im kontinuierlich aufrechterhaltenen Vakuum erreichten ab. Selbst die graue Schattierung erschien mit unveränderter Intensität.

Dem Entstehungsmechanismus der Grautönung sind wir mit der mikroskopischen Untersuchung der grau gewordenen Stellen bzw. ihrer Umgebung nachgegangen. Querschnittschliffe solcher überzogener W-Drähte bei welchen der Übergangsstrom sich bereits gemäß Abb. 6 ausgebildet hat, haben gezeigt,

daß die W-Imprägnierung bei der heißeren Anode beginnt und — inzwischen ungefähr die Form des elektrischen Kraftfeldes annehmend — bis zur Kathode fortschreitet [35, 37]. Es konnten nämlich auch solche Aufnahmen gemacht werden, auf denen der graue Fleck die äußere Oberfläche der Al_2O_3-Schicht überhaupt nicht erreicht. Manchmal schien sich der graue Fleck schon während der Fortpflanzung, dann wieder erst nach Erreichen der Kathode auszubreiten. Am Ende des Vorganges machte sich öfters eine von der Mitte des Fleckes — d. h. von der punktförmigen Kontaktstelle — ausgehende Aufhellung sichtbar.

Bei Anwendung einer Pt-Gegenelektrode konnte auf dem Pt-Draht in der Nähe der Kontaktstelle Aluminium nachgewiesen werden, als Zeichen dessen, daß Aluminiumtransport über die Gasphase stattgefunden hat [31]. Unter den bestehenden Bedingungen darf also trotz der niedrigen Temperatur die Möglichkeit der Entstehung von Aluminiumsuboxiden nicht ausgeschlossen werden.

Wie bei den grauen Heizfäden der Radioröhren [3] besagten auch diese Modellversuche, daß das Grauwerden der Al_2O_3-Fritteschicht bei jeder positiv polarisierten erhitzten Probe auftritt, wenn die Stromstärke einen bestimmten Wert übersteigt. Bei negativ geschaltetem erhitztem W-Draht blieb der Al_2O_3-Überzug weiß, obwohl die Temperatur der mit dem Al_2O_3 in Kontakt stehenden Oberfläche der Gegenelektrode nicht wesentlich niedriger war, als die des geheizten Drahtes [70]. Nach den Emissionsstrommessungen bis 1500—1600 °C, wo die Gegenelektrode die Al_2O_3-Oberfläche nicht berührte, konnte nie eine graue Anfärbung beobachtet werden.

Zum Nachweis der für die Graufärbung unmittelbar verantwortlichen Substanz diente eine direkte und eine indirekte Methode. Beim indirekten Verfahren wurde ein Pt-Draht von 0,2 mm ∅ in gleicher Dicke wie die Wolframdrähte mit Al_2O_3 überzogen und die Einstellung des Sättigungsstromes unter den in Abb. 6 angegebenen Versuchsbedingungen, aber bei 1300 °C verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt, wo *a* die ETA-Kurve des bedeckten Wolframs, *b* die des bedeckten Pt-Drahtes ist. Während die Ionenemission bei den Proben auf praktisch gleiche Weise nach einem scharfen Maximum sofort abklang, stellte sich der Gleichgewichtsstrom beim Pt rasch, im Falle des W-Substrats — ähnlich wie in Abb. 6 — nur langsam, nach Durchlaufen eines Maximums ein. Außerdem war der Sättigungsstrom beim Pt-Träger etwa 25mal schwächer, und es blieb unverändertes weißes Al_2O_3 zurück. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, daß das besser leitende Al_2O_3 infolge Anreicherung von metallischem Wolfram oder irgendeiner dunkelgrauen Wolframverbindung, z. B. Aluminiumwolframbronze (Al_xWO_3), graugefärbt wird.

Elektronenstrahl-Mikroanalysen [90] lieferten den direkten Beweis. Abb. 11 zeigt schematisch die Ergebnisse. Die Flächen der Querschnittsschliffe (linke Teilabbildungen) wurden längs der gestrichelten Kreislinie abgetastet.

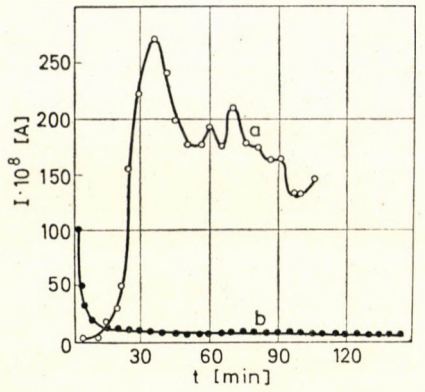


Abb. 10. Ausbildung des Gleichgewichtsstromes bei 1300 °C. Werkmäßige Auftragung von Feldmühle BFFS Al_2O_3. *a* Festkörpersystem W–Al_2O_3–W; *b* System Pt–Al_2O_3–Pt

Bei jeder zugehörigen in sich zurückkehrenden ausgezogenen Verteilungskurve *a*, *b* und *c* (rechte Teilabbildungen) ist die Entfernung vom Mittelpunkt bei der Pfeilspitze der relativen Wolframkonzentration proportional. Der Pfeil liegt in der Achse des grauen Leitungs- bzw. des »schwarzen« Durchschlagskanals. In 1—2 mm Entfernung von der Kontaktstelle war das Al_2O_3 bereits im vollen Querschnitt weiß, so daß Kurve *b* die Hintergrundkonzentration des Wolframs darstellt. Die graue Anfärbung wird also durch Wolfram hervorgerufen. Im Durchschlagskanal lag durchgeschmolzenes Al_2O_3 vor.

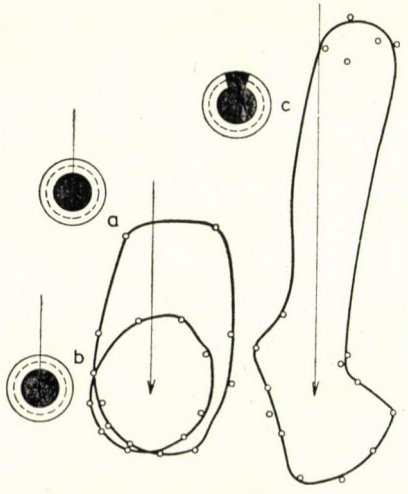


Abb. 11. Röntgenmikrosondeaufnahmen zum Nachweis der W-Imprägnierung in der Al_2O_3-Deckschicht, entlang der gestrichelten Kreislinie. *a* Graugefärbte leitende Stelle; *b* etwas weiter, außerhalb des Leitungskanals, im unangefärbten weißen Al_2O_3; *c* metallisch-dunkelgraue Durchschlagsstelle, mit durchgeschmolzenem Al_2O_3

Da über die Halbleiternatur des Al_2O_3 in der Literatur schon längst berichtet wurde [91] und die Strom–Spannungs-Charakteristiken der Heizfadenisolation in Elektronenröhren ebenfalls auf Gleichrichterwirkung [1, 3], auf einen *p-n*-Übergang hinwiesen, mußte die Rolle der Halbleitereigenschaften [92, 93] in der elektrischen Leitfähigkeit unseres Al_2O_3 auch untersucht werden. Deshalb wurde zuerst der Sättigungsstrom bei bedeckten W-Fäden, $V_m = +240$ V= und W-Gegenelektrode ausgebildet, sodann die Meßspannung schrittweise um 30 V verringert bzw. nach Umpolarisierung gesteigert, und

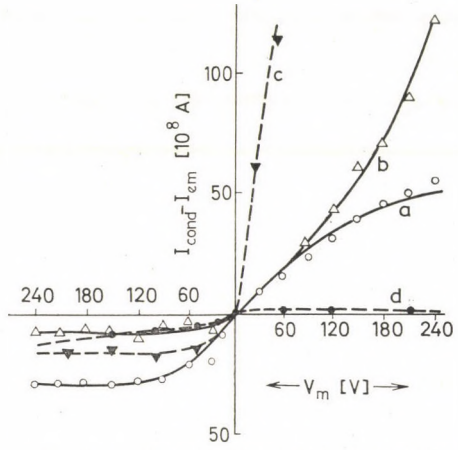


Abb. 12. I—V_m-Charakteristik einer 80 μm dicken Al_2O_3-Schicht aus 1 : 1 DEGUSSA VM und Feldmühle BFFS Al_2O_3 hergestellt. *a* W–Al_2O_3–W System, in 140 Minuten ausgebildeter Sättigungsstrom bei 1250 °C, graugewordene Al_2O_3-Fritte. Messung bei 1200 °C; *b* Pt–Al_2O_3–Pt System, Ausbildung des Sättigungsstromes in 120 Minuten bei 1350 °C, weiß gebliebenes Al_2O_3, Messung bei 1350 °C; *c* vergleichsweise der I_{HK} einer schlechten UBL 21 Radioröhre [3], in 10^{-6} A Maßstab umgezeichnet; *d* I_{HK} einer guten UBL 21 Radioröhre [3]

jeweils der durch das Al_2O_3 fließende Gesamtstrom ($I_{cond} + I_{em}$) gemessen. Anschließend wurde dann die Gegenelektrode mit Hilfe des Elektromagneten (Abb. 1) von der Al_2O_3-Schicht etwa 1 cm hochgehoben und der Emissionsstrom (I_{em}) auf gleiche Weise bei jeder V_m gemessen. Die nach Substraktion der letzteren Werte erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß die Stromstärke bei positiv geschalteter Probe eine monoton ansteigende Funktion der Meßspannung ist, während bei umgekehrter Polarität eine Sättigung auftritt. Da die Elektronenemission bei der gegebenen Meßtemperatur bereits störend stark, und die Reduzierbarkeit des Emissionsstromes durch die Steigerung des Sauerstoff-Partialdruckes aus den vorangehend behandelten Ergebnissen bereits bekannt war, wurden diese Messungen statt $4 \cdot 10^{-6}$ Torr Restgasdruck, nach Sauerstoffeinlaß auch bei $4 \cdot 10^{-5}$ Torr durchgeführt. In diesem Fall konnte eine Abnahme der Stromstärke durch Aufhebung des Kontakts selbst bei umgekehrter Polarität gemessen werden. Der Übergangsstrom verminderte sich bei umgekehrter Polarität etwas stärker und der Ablauf der Kurve nahm

eine typischere Form an. Kurve *a* in Abb. 12 ist eine so erhaltene Charakteristik. Man sieht, daß aus einer solchen Kurve keineswegs auf eine klare Gleichrichterwirkung gefolgert werden kann.

Wenn aber die gleiche Meßserie im ursprünglichen Vakuum von $4 \cdot 10^{-6}$ Torr mit überzogenen Pt-Drähten und Pt-Gegenelektrode durchgeführt wurde, dann entstanden durch die Kurve *b* in Abb. 12 gekennzeichnete Strom—Spannungs-Charakteristiken. Diese zeigen bei positiv geschaltetem Al_2O_3 eine ausgesprochene Gleichrichterwirkung, und weisen dadurch auf die *p*-Leitung der Al_2O_3-Fritte hin. Damit scheint die Folgerung gerechtfertigt zu sein, daß bei der Kurve *a* die W-Imprägnierung eine Graufärbung und *n*-Leitung kompensiert hat, und der amphotere Charakter der Kurve *a* darum zustandekam. Tab. I liefert eine Erklärung dafür, weshalb das untersuchte Al_2O_3 ein *p*-Leiter ist. Die Hauptverunreinigungen des untersuchten Al_2O_3-Gemisches sind nämlich Na_2O und CaO, die als Dotierungsmittel mit Kationen von niedrigeren Wertigkeit, gemäß

$$1/2\ O_2(g) + 2\ CaO \rightharpoonup 2\ Ca|Al|' + 2\ |e|^{\cdot} + Al_2O_3 \qquad (3)$$

zu *p*-Leitung führen [51, 94—96]. Dies scheint mit den früher an Elektronenröhren gemessenen I_{HK}—V-Charakteristiken [3], die hier durch die Kurven *c* und *d* der Abb. 12 dargestellt sind, in Einklang zu stehen, weil bei der schlechten UBL 21 Röhre auf Grund der Gleichrichtung eine Al_2O_3-Isolierschicht mit *p*-Leitung anwesend sein muß, und das verwendete Stupakoff-Al_2O_3 als Hauptverunreinigungen Alkali- und Erdalkalimetalle enthält [3], welche das Al_2O_3 gemäß Gl. (3) in der Tat zu einem *p*-Leiter dotieren können.

Die Überschußleitung des mit Wolfram imprägnierten, grau gewordenen, d. h. mit einem höherwertigen Kation dotierten Al_2O_3 konnte durch Veränderung des Sauerstoff-Partialdruckes befriedigend bestätigt werden. Nach

$$2\ WO_3 \rightharpoonup 2\ W|Al|^{\cdots} + 6e' + Al_2O_3 + 3/2\ O_2(g) \qquad (4)$$

muß nämlich die Leitfähigkeit mit steigendem p_{O_2} zunehmen, wie das bereits bei der Aufnahme der Kurve *a* in Abb. 12 durch die Abnahme der Stromstärke infolge Erhöhung des Sauerstoffdruckes angedeutet wurde. Die Versuche wurden wieder mit einem nach Abb. 1 angeordnetem $W|Al_2O_3|W$ System begonnen, bei welchem der Sättigungsstrom bereits im Sinne der Kurve *b* Abb. 6 ausgebildet war, und das Al_2O_3 unter der Gegenelektrode grau geworden ist. Es konnte festgestellt werden, daß die Übergangsstromstärke durch Sauerstoffzugabe reversibel abnimmt. Dieses Gleichgewicht zwischen Stromstärke und Sauerstoffdruck war jedoch nur in einem engeren Druckintervall von ungefähr $4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ Torr und nur bei einem Bruchteil der untersuchten, prinzipiell völlig identisch hergestellten Drähte gültig. Jede p_{O_2}-Änderung wur-

de erst nach der Einstellung des entsprechenden Gleichgewichtsstromes durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 und 14 dargestellt. Bei einigen Serien wurde der Druck nach Erreichen von $p_{O_2} = 350 \cdot 10^{-6}$ Torr ununterbrochen wieder stufenweise verringert und dadurch der Strom reversibel erhöht.

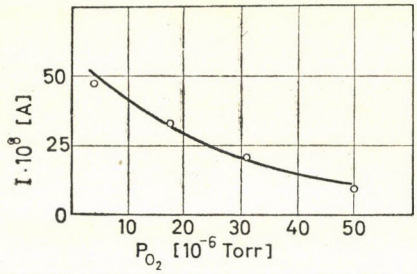


Abb. 13. Abhängigkeit des Sättigungsstromes vom p_{O_2} bei 1200 °C. System W–Al_2O_3–W, Feldmühle BFFS Al_2O_3 mit grauem Leitungskanal

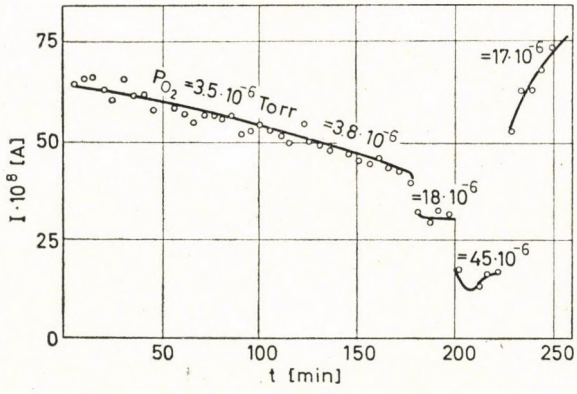


Abb. 14. Zeitabhängigkeit des Gleichgewichtsstromes und seine Reversibilität in Abhängigkeit vom p_{O_2} bei 1200 °C. System W–Al_2O_3–W, Feldmühle BFFS Al_2O_3 mit grauem Leitungskanal

Dies alles steht wiederum mit den I_{HK}—V-Charakteristiken der guten UBL 21 Röhren [3] im Einklang. Kurve *d* in Abb. 12 zeigt nämlich *n*-Leitung an, vermutlich deshalb, weil die Vertreibung der Alkali- und Erdalkaliverunreinigungen durch »ageing« der Röhre erfolgreich war und somit das Si zur Hauptverunreinigung hervorrückte. Zugleich lief auch eine geringe W-Imprägnierung ab, und beide Vorgänge verursachten die Umdotierung des Al_2O_3 zu einem *n*-Leiter.

Die reversible Abhängigkeit vom p_{O_2} ließ sich nur bei solchem W-Drähten feststellen, bei welchen — der Kurve *b* in Abb. 6 entsprechend — die Meßspannung unmittelbar vor dem Aufglühen angelegt wurde.

Wenn der Messung eine Glühbehandlung im Vakuum gemäß Abb. 6a und 8 vorausging, und die Aktivierungsenergie des Elektrizitätstransportes

höher gestiegen ist, dann blieb die Stromstärke bei der Veränderung des Sauerstoffdruckes konstant, oder man konnte in einem bestimmten kleineren Sauerstoffdruckbereich eine entgegengesetzte Reversibilität wahrnehmen (Abb. 15).

Die Wiederholung der an Abb. 14 knüpfenden Versuche mit p_{O_2} bzw. Ni-Gegenelektroden führte zu Ergebnissen die durch Abb. 16 gekennzeichnet

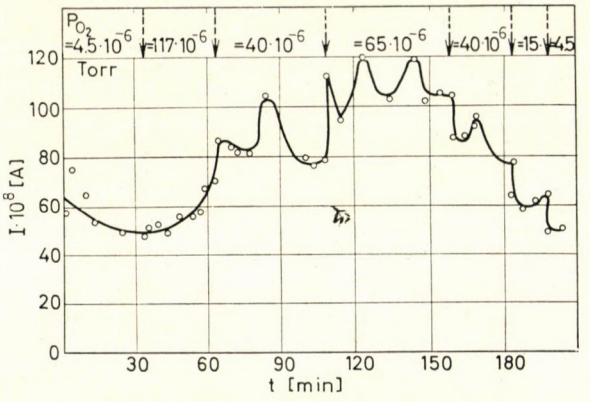


Abb. 15. Zeitabhängigkeit des Sättigungsstromes und seine Reversibilität in Abhängigkeit vom p_{O_2} bei 1350 °C. System W–Al_2O_3–W oder W–Al_2O_3–Pt, Feldmühle BFFS Al_2O_3 das vorher durch Glühen im Vakuum gereinigt wurde und weiß geblieben ist.

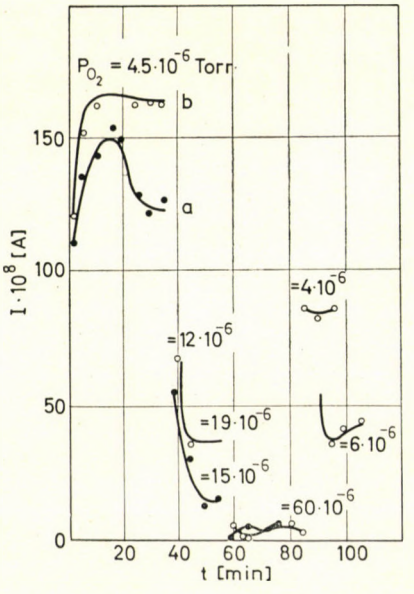


Abb. 16. Zeitabhängigkeit des Sättigungsstromes und seine Reversibilität in Abhängigkeit vom p_{O_2} bei 1200 °C. Feldmühle BFFS Al_2O_3 mit grauem Leitungskanal. System *a:* W–Al_2O_3–W; System *b:* W–Al_2O_3—Pt. Mit einer Ni-Gegenelektrode war das Ergebnis ähnlich

sind. Daraus folgt, mit Rücksicht auf die ziemlich hohe Streuung der Stromstärken, die sich bei Messungen mit verschiedenen Proben stets beobachten lassen, daß die Verwendung von Pt- oder Ni-, statt W-Gegenelektrode, nicht zu systematischen Unterschieden führt.

Beim System $Pt|Al_2O_3|Pt$ wurden, wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 10 bemerkt wurde, sehr schwache Übergangsströme erhalten. Deshalb mußte, um die Abhängigkeit vom p_{O_2} messen zu können, die Meßtemperatur erhöht werden. Demzufolge begann die Emission der Gegenelektrode zu stören, was aber durch Steigerung des Sauerstoff-Partialdruckes reversibel verringert werden konnte [36].

Unter den gleichen Bedingungen, wie der Effekt des Sauerstoffdruckes gemäß Abb. 13 und 14 gemessen wurde, ließ sich auch die Wirkung des Was-

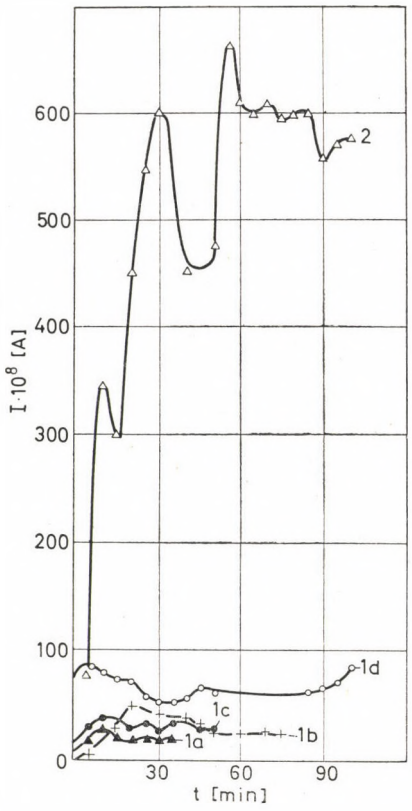


Abb. 17. Ausbildung der Gleichgewichtsleitfähigkeit bei 1250 °C. 80 μm dicke Al_2O_3-Schicht aus 1 : 1 Feldmühle BFFS und DEGUSSA VM Al_2O_3 hergestellt: *1 a* nach Vorglühung in H_2 bei 1550 °C 30 Minuten lang; *1 b* dasselbe aber 20 Minuten vorgeglüht; *1 c* dasselbe aber 10 Minuten vorgeglüht; *1 d* dasselbe aber 5 Minuten vorgeglüht; *2* dasselbe aber ohne vorherige Glühbehandlung in H_2

serstoffs auf den Gleichgewichtsstrom untersuchen. Die Änderung des Wasserstoffdruckes zwischen $4 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ Torr, durch Einlaß von gereinigtem (H_2O und O_2) H_2 zog keine Stromstärkeänderung nach sich. Dagegen hatte ein vorhergehendes Ausglühen in Wasserstoffatmosphäre eine sehr starke Wirkung auf die Ausbildung des Übergangsstromes. Wenn neu hergestellte, mit Al_2O_3-Fritte überzogene Drähte im Rezipienten der Apparatur ungefähr 2 Stunden lang mit gereinigtem Wasserstoff bei laufender Vorvakuumpumpe und $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ Torr gespült, dann bei demselben p_{H_2} verschieden lang geglüht und nach Evakuierung auf $3 \cdot 10^{-6}$ Torr gemessen wurden, so ließen sich die in Abb. 17 vorgelegten Resultate erzielen.

Durchschlagsstrom

Bereits beim Messen der Übergangsströme nach Abb. 6 wurde darauf hingewiesen, daß ihrem Ablauf entsprechend nur 2 und nicht mehrere Typen von $I-t$-Charakteristiken existieren, nämlich Übergangs- und Durchschlags-$I-t$-Charakteristiken. Beide können mit derselben Al_2O_3-Schicht nach Wunsch erzeugt werden, wenn man die konstante Meßtemperatur oder Meßspannung variiert. Bleiben die Meßparameter jedoch unverändert, in erster Reihe die richtig gewählte Meßtemperatur und Meßspannung, dann erhält man bei Parallelmessungen an mehreren völlig identischen Drahtproben teils Übergangs- teils Durchschlagscharakteristiken. Demgemäß entstanden z. B. unter den der Abb. 6b entsprechenden Bedingungen bei der Mehrzahl der Drähte Übergangsstrom-Charakteristiken, bei einer geringeren Zahl Durchschlagscharakteristiken. Wurde die Temperatur auf 1300 °C erhöht, so stieg die Zahl der Durchschlagscharakteristiken sprunghaft an. Wenn aber zum FELDMÜHLE Bikorit BFFS Al_2O_3 im Verhältnis 1 : 1 DEGUSSA VM Al_2O_3 zugemischt wurde und sonst alle anderen Versuchsbedingungen unverändert blieben, so nahm die Zahl der Durchschlagscharakteristiken wieder ab. Dies steht mit den statistischen Betriebserfahrungen, wonach die Verwendung von Degussa VM (früher A) Al_2O_3 zur Heizfadenisolierung bei durchschlagempfindlichen Kathodenkonstruktionen, von Feldmühle BFFS Al_2O_3 dagegen bei übergangsstromempfindlichen Konstruktionen vorteilhafter ist.

Erfahrungsgemäß kann man bereits bei geringer Vergrößerung mehr oder weniger Risse in der Al_2O_3-Schicht entdecken. Im Gegensatz zu unserem früheren Befund [5], daß die Durchschlagskanäle an den aus Röhren ausgebauten Heizkörpern nicht bevorzugt in diesen Rissen liegen, konnte jetzt der Anstieg von Durchschlägen festgestellt werden, falls die Gegenelektrode absichtlich auf Risse aufgelegt wurde. Das besagt, daß der Anteil der Durchschlagscharakteristiken mit der Zahl der Risse in der Al_2O_3-Schicht steigt.

Bei Drähten, die in ein und derselben Serie verfertigt wurden wie die Unterlagen zur Abb. 6, jedoch auf gleiche Art gemessen keine Übergangs-

strom-, sondern Durchschlagscharakteristiken ergaben, war der Anfangsstrom stärker, die Ausbildung des Sättigungsstromes in einigen Minuten beendet, die letzte Strecke der vorübergehenden Sättigung fehlte manchmal vollständig, und kurz darauf erfolgte der Durchschlag, d. h. der Widerstand fiel praktisch auf Null, etwa der Abb. 18 entsprechend.

Durchschlagscharakteristiken haben wir nicht nur bei fabrikneuen Drähten sondern auch dann erhalten, wenn der Gleichgewichtsstrom nach Abb. 6a und 6b vorher ausgebildet worden ist.

In den Fällen wo die Al_2O_3-Überzüge der Abb. 6a entsprechend vorbehandelt waren und ihre elektrische Leitung eine höhere Aktivierungsenergie besaß, konnte die Zahl der Durchschlagscharakteristiken durch Steigerung der Meßtemperatur oder des Sauerstoffdruckes ($> 10^{-4}$ Torr) vergrößert werden. Im Sinne der Abb. 15 vorgehend stieg infolge der stufenweisen Erhöhung des p_{O_2} die Stromstärke entweder sofort bis zum Durchschlag an, oder es entstanden Durchschlagscharakteristiken die der Abb. 19 ähnlich abliefen.

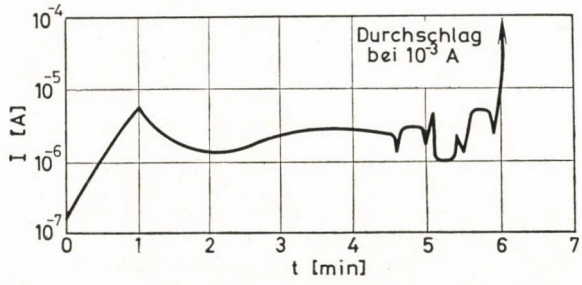


Abb. 18. Ausbildung des Durchschlags nach VEITH und KALLWEIT [70]

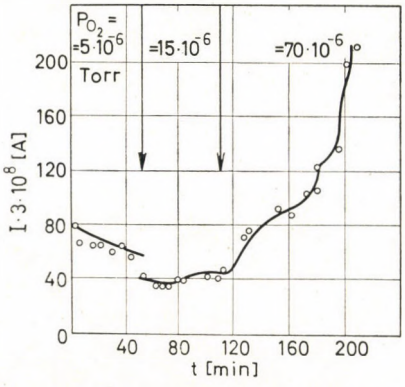


Abb. 19. Einfluß des p_{O_2} auf die Durchschlagscharakteristik bei 1350 °C und den Systemen W–Al_2O_3–W bzw. W–Al_2O_3–Pt. Im Vakuum vorgeglühtes und weiß gebliebenes Feldmühle BFFS Al_2O_3

Bei den Gleichgewichtsströmen die nach Kurve *b* in Abb. 6 ausgebildet worden sind, d. h. das Al_2O_3 durch W-Imprägnierung zu einem *n*-Leiter oder zu einem *p*-Leiter mit geringerer Leitfähigkeit umgewandelt wurde, entstanden unter den Versuchsbedingungen der Abb. 13 und 14 Durchschlagscharakteristiken, die der Kurve in Abb. 19 ähnlich waren, aber eine höhere anfängliche

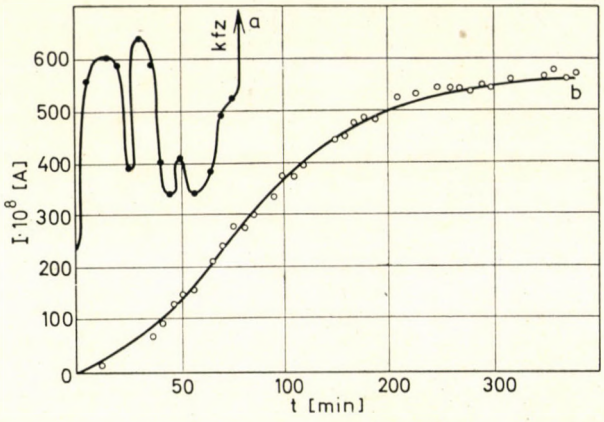


Abb. 20. Wirkung einer energischen anodischen Anoxidation des W-Drahtes vor der betriebsmäßigen Auftragung der Al_2O_3-Schicht. Feldmühle BFFS Al_2O_3, Schichtdicke 80 μm, Messung bei 1250 °C und $4 \cdot 10^{-6}$ Torr Restgasdruck. *a* Durchschlagscharakteristik von anoxidierten und anschließend bedeckten Drähten (kfz = Kurzschluß zwischen Kathode und Heizfaden); *b* Durchschlagscharakteristik von normalen Drähten, wie Kurve *b* der Abb. 6.

Stromstärke besaßen und zu deren Ausbildung bereits $1/2-1/3 \cdot p_{O_2}$ ausreichten.

Falls der Restgasdruck statt O_2 durch Einlassen von H_2 bis $p_{H_2} = 2 - 3 \cdot 10^{-4}$ Torr gesteigert wurde, kam keine Stromstärkeänderung und kein Durchschlag zustande.

Frühere Ergebnisse [24—26] und hier bekanntgemachte Untersuchungen [34—36] haben den Verdacht auf die Oberflächenoxidation des W-Drahtes gelenkt. Die Oberflächenoxidation bloßer fabrikneuer Drähte von gleichem Vorleben wurde durch anodische Behandlung mit 10%igem HNO_3 (1 Minute, 4 V, Pt-Gegenelektrode von 20 mm ∅ und 100 mm Länge) wesentlich verstärkt, und dann gemeinsam mit einer gleichen Anzahl unbehandelter Drähte, von sonst ebenfalls gleichem Vorleben, die Bedeckung mit Al_2O_3 (das Glühen in trockenem H_2 geschah bei 1440 °C) durchgeführt. Die darauffolgende Prüfung nach Abb. 6b ergab die in Abb. 20 vorgelegten Kurven. Demgemäß wiesen die stärker anoxidierten Drähte Durchschlagscharakteristiken (Kurve *a* Abb. 20), die unbehandelten jedoch Übergangsstrom-Charakteristiken auf (Kurve *b* Abb. 20 oder Kurve *b* Abb. 6). Man sieht, daß bei den stärker anoxidierten Drähten der anfänglich langsam ansteigende Abschnitt vollständig fehlt. In-

folge einer kleinen Sauerstoffdruckerhöhung steigt die Stromstärke sofort schnell bis zum Durchschlag an. Diese Erscheinung kann durch die Verlegung der Gegenelektrode wiederholt werden, abgesehen von der bei Abb. 8 beschriebenen Abnahme der Stromstärke durch Glühen im Vakuum. Wenn dem Zustandebringen der neuen Kontaktstelle folgend der Sauerstoffdruck sofort auf $3 - 6 \cdot 10^{-5}$ Torr erhöht wurde, so erfolgte der Durchschlag nach Abb. 20a.

Eine der Abb. 14 entsprechende p_{O_2}-Abhängigkeit konnte nur bei solchem bedeckten Drähten gemessen werden, bei welchen im Betrieb das Glühen in ausreichend getrocknetem H_2 vorgenommen wurde und der Sättigungsstrom ausgebildet war. Wurde diese Glühbehandlung in trockenem H_2 absichtlich weggelassen oder in nicht ausreichend getrocknetem H_2 durchgeführt, so verhielten sich die Drähte bei der Erhöhung des Sauerstoffdruckes auf die in Abb. 19 wiedergegebene Weise; die stärker anoxidierten Drähte schlugen oft schon bei ganz geringer ($4 \cdot 10^{-6} \rightarrow 8 \cdot 10^{-6}$ Torr) p_{O_2}-Erhöhung durch. Im Vakuum vorgeglühte und über eine elektrische Leitung von höherer Aktivierungsenergie verfügende Al_2O_3-Schichten wiesen mit steigendem Sauerstoffdruck stets zunehmende Stromstärken auf.

Zwischen Elektrizitätsmenge und der bis zum Durchschlag verstrichenen Zeit konnten wir keine Korrelation finden.

Diskussion

Emission

Zu den Untersuchungen wurde verzögernd rekristallisierendes Wolfram (Draht) von faseriger Struktur verwendet, den man im Werk weder einer primären oder gar der sekundären Rekristallisation unterworfen hatte [46, 97—99]. Die Elektronen- und Anionenemission eines solchen Drahtes weist bei $2 \cdot 10^{-6}$ Torr Restgasdruck, d. h. bei etwa $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ Torr Sauerstoffdruck, in Abhängigkeit von der Temperatur die an anderen Stellen diskutierte [24—26] Anomalie auf. Ähnlich verhalten sich auch diejenigen W-Drähte die unbedeckt bzw. mit Al_2O_3 überzogen den Glühprozessen der Heizkörperfabrikation ausgesetzt waren und im zweiten Fall, vor der Untersuchung, von dem Al_2O_3-Überzug mechanisch befreit wurden (Abb. 2, Kurve 1 und 2). Diese drei verschiedenartig vorbehandelten Drähte glichen einander insofern, als sie alle unrekristallisiert waren und bei den einzelnen Meßtemperaturen zeitlich praktisch konstante Emissionsströme lieferten. Auf Grund ihrer I_{em}—T-Kurven konnten bei diesen Drähten zwischen 1000—1900 °C drei anomale Emissionsbereiche beobachtet werden, wenn man mit der Emission eines im Arbeitsvakuum bei höherer Temperatur gereinigten Drahtes ($E_a = 4{,}8$ eV) verglich:

I. Bis 1250—1300 °C $E_{a_I} > 4{,}8$ eV, stärkere Emission als beim gereinigten Draht [24—26] (Abb. 3);

II. Zwischen 1250—1300 und 1500—1600 °C $E_{a_{II}} \leqslant 4{,}8$ oder Null eV [24—26] (Abb. 2);

III. Oberhalb von 1500—1600 °C $E_{a_{III}} > 4{,}8$ eV, schwächere Emission als beim gereinigten Draht.

Durch Glühen im Vakuum verschwindet allmählich der Bereich II, weil $E_{a_I} = E_{a_{II}} = E_{a_{III}} = 4{,}8$ eV wird.

Durch die Gegenwart von Al_2O_3 werden diese Vorgänge wesentlich verstärkt. Im I. Bereich ist die Emission viel stärker als die des gereinigten Drahtes und $E_{a_I} \gg 4{,}8$ eV (Abb. 2 und 4). Im II. Bereich tritt eine zeitlich abnehmende Emission auf und die Intensität fällt am Ende des Bereiches um ein gut Teil unter die Emissionsintensität des gereinigten W-Drahts. Im III. Bereich ist dann $E_{a_{III}}$ wieder $\gg 4{,}8$ eV.

Die befriedigende Klärung der Ursachen dieser anomalen Emission blieb offen. Es wurde z. B. angenommen, daß die Erscheinung mit der durch Sauerstoff verursachten anomalen Rekristallisation [100—102] zusammenhängt, insofern, daß der innere Spannungen enthaltende, energiereichere Wolframdraht stärker emittiert und Hedvall-Effekt auftritt. Nachträgliche mikroskopische Untersuchungen haben aber bewiesen, daß in den geprüften W-Drähten keine sekundäre Rekristallisation stattgefunden hat. Die Erscheinung könnte also höchstens mit der primären Rekristallisation in Zusammenhang gebracht werden. Auch der verhältnismäßig geringe Sauerstoffdruck von $\sim 2—3 \cdot 10^{-6}$ Torr scheint zur Auslösung der anomalen Rekristallisation ungenügend zu sein.

Die Möglichkeit, daß sich in den Emissionsbereichen I und II eigentlich eine vorübergehende, ein Maximum durchlaufende Emission von negativen Atom- und Molekülionen abspielt (CO^-, OH^-, eventuell WO_x^-, Cl^- usw. aus der Oberflächenschicht), die bis 1500—1600 °C abklingt, und auf die sich bereits ab 1250—1300 °C die Elektronemission überlagert, wurde auch erwogen. Wie beim bloßen W-Draht, handelt es sich auch hier um die Desorption der Korrosionsschicht bzw. der darin enthaltenen Verunreinigungen, wegen der Anwesenheit der dicken Al_2O_3-Schicht — welche beim Aufglühen stets desorbiert und beim Abkühlen resorbiert — werden aber in diesem Fall viel mehr dissoziierende Teilchen abgegeben. Die Unterstützung dieser Hypothese konnte Mangels an Möglichkeit massenspektroskopischer Identifizierung, nicht erbracht werden.

Mit unserer Methode konnte die Frage, ob die poröse Al_2O_3-Schicht die aus dem Wolfram heraustretenden Elektronen durchläßt oder absorbiert und selbst emittiert — u. zw. laut unseren groben Messungen [22] mit praktisch gleicher Intensität wie das Wolfram — nicht entschieden werden. Diesbezügliche Literaturangaben über die Elektronemission des Al_2O_3 [103—104] sind wahrscheinlich revisionsbedürftig, weil die Austrittsarbeit des Al_2O_3 auf W-

Grundmetall gemessen und zwischen den Austrittsarbeiten der beiden Substanzen kein signifikanter Unterschied gefunden wurde. Wir haben auch zwischen der Elektronenemission des im Vakuum gründlich ausgeheizten, gereinigten, und des mit Al_2O_3 bedeckten W-Drahtes keinen nennenswerten Unterschied entdeckt. Außerdem soll eine zusammenhängende, riß- und porenfreie Al_2O_3-Schicht den Elektronenstrom des Wolframs und Nickels angeblich isolieren [68, 105].

Beim Berühren des aufgeheizten, negativ geschalteten und isolierten W-Drahts mit der kalten Gegenelektrode nimmt die Intensität des Emissionsstromes vernachlässigbar oder stärker ab, je nach dem, wie dick die Gegenelektrode bzw. die Kathode und ihre Isolierschicht ist. Diese Stromänderung kann durch wiederholtes Aufheben und Zustandebringen des Kontakts gut reproduziert und offensichtlich auf Wärmeableitung zurückgeführt werden.

Bei umgekehrter Polarität fehlt natürlich ohne Kontakt die negative Emission, weil die Kathode kalt ist. Nach der Herstellung des Kontakts ist die Emission jedoch vernachlässigbar, weil die emittierende Oberfläche um mehrere Größenordnungen kleiner ist als im vorigen Fall. Wenn die Gegenelektrode nicht dicker ist als der überzogene, aufgeheizte W-Draht, dann emittiert nämlich die vom Al_2O_3 berührte Oberfläche der negativen Gegenelektrode, da ihre Temperatur nur um 1—2% niedriger ist als die des geheizten Drahtes. Höhere Temperaturen, als 1700—1750 °C, bei denen die Emission dieser kleinen Fläche eventuell meßbar gewesen wäre, kommen nicht in Frage, weil der mit Al_2O_3 bedeckte Wolframdraht bei solchen Temperaturen unbrauchbar spröd, die Al_2O_3-Schicht rissig wird und in Schuppen abblättert. Eine wesentlichere Abkühlung der Al_2O_3-Schicht an der Kontaktstelle der Gegenelektrode kommt natürlich dann zustande wenn der Durchmesser bzw. die Masse der Gegenelektrode größer ist.

Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, daß die anomale Kathodenemission des Wolframs und des mit Al_2O_3 überzogenen Wolframs allein durch Vakuumthermodesorption beseitigt werden kann. Der durch Glühen in Vakuum gereinigte W-Draht resorbiert und korrodiert jedoch bekanntlich [24] bereits beim Abkühlen in demselben Vakuum, und besonders dann, wenn Luftzutritt erfolgt. Der mit Al_2O_3 überzogene Draht resorbiert natürlich wegen seiner größeren spezifischen Oberfläche viel stärker. Beim nächsten Aufglühen im Vakuum erfolgt dann wieder eine Desorption, lediglich die Qualität und Quantität der desorbierten Komponenten [106] ändern sich gegenüber der ersten Glühbehandlung. Die normale Elektronenemission beginnt über 1200—1250 °C zu stören. Bei Ni- bzw. Pt-Kernmetallen stören sie etwas geringer, vermutlich wegen Unterschieden zwischen den Austrittsarbeiten (W 4,5; Ni 4,9; Pt 5,4 eV).

Der positive Emissionsstrom klingt im gegebenen Temperaturbereich verhältnismäßig rasch ab (Abb. 5) und kann deshalb auch kinetisch abge-

sondert werden (Abb. 6). Bei den bedeckten, geheizten, positiv geschalteten W-Drähten dominiert anfänglich diese Stromart, weil sie ausnahmslos viel stärker ist, als die erste transiente Ionemission des fabrikneuen bloßen Wolframdrahtes [24—26, 30] und von dieser mit unserem Meßverfahren nicht getrennt werden kann. Unsere Ergebnisse weisen darauf hin, daß ein wesentlicher Teil des ersten, vom W-Draht ausgehenden transienten, positiven Atom- und Molekülionenstromes durch die poröse Al_2O_3-Schicht abgebremst und höchstens ein unwirksamerer Teil in einigen Minuten durchgelassen wird.

In früheren Arbeiten [24—26] haben wir darauf hingewiesen, daß die Hauptkomponenten der Anodenemission unseres bloßen W-Fadens K^+, Na^+, $(W\text{-Oxid})_x^+$ $(1 \leq x \leq 3)$, eventuell $WO_y(OH)_z^+$ sind. Beim Al_2O_3-Überzug ist die Hauptkomponente Na^+, in auch spektroskopisch nachweisbarer Menge [3].

Leitung und Durchschlag

Aus eigenen Versuchsergebnissen und Literaturangaben folgt, daß sich die elektrische Leitung eines in Luft bei 1800—2200 °C geglühten, in Formiergas (H_2+N_2) und in H_2 bei 1400—1650 °C porösgesinterten, hochreinen, kristallographisch maximal geordneten α-Al_2O_3 im Vakuum aus folgenden Schritten zusammensetzt: *a)* Gasleitung, Plasmaleitung im Gas, welches sich in den Poren der Al_2O_3-Fritte beim Aufglühen in Vakuum durch die Desorption der Verunreinigungen vorübergehend anhäuft; *b)* Oberflächenleitung in der Grenzschicht der Kristalle; *c)* Volumenleitung im Inneren der Kristalle. Als Ladungsträger kommen sowohl positive als auch negative Ionen, Elektronen und Löcher in Betracht. Demgemäß setzt sich die gemessene Gesamtleitfähigkeit aus drei verschiedenen Leitungsvorgängen zusammen:

$$\sigma = (\sigma_i + \sigma_e)_P + (\sigma_i + \sigma_e)_O + \sigma_i + \sigma_e)_V, \tag{5}$$

wo die drei Glieder die Plasma-, Oberflächen- bzw. Volumenleitung und die Indizes i bzw. e die Ionen- bzw. Elektronenleitung bedeuten.

Bei der Thermoanalyse von Festkörpern — besonders beim Glühen von solchen Festkörpern die eine große spezifische Oberfläche und/oder poröse Struktur besitzen — müssen die desorbierten und emittierten Substanzen oder Teilchen stets berücksichtigt werden, ebenso wie im Falle von Leitfähigkeitsmessungen an porösem Al_2O_3 bei hohen Temperaturen die permanente (z. B. Spülgas von Normaldruck), oder die vorübergehende (in einem durch kontinuierliches Pumpen aufrechterhaltenen Vakuum) Plasmaleitung, die sich aus der Ionisation der Dämpfe und Gase im Gasraum und in den Poren ergeben. Über den permanenten elektrischen Strom in der umgebenden Gasphase haben wir bereits am Anfang unserer Untersuchungen geschrieben [22]. Bei der Erprobung der klassischen Leitfähigkeitsmeßmethode hat sich schnell

herausgestellt, daß der Strom außerhalb der Probe, durch das Spülgas von Normaldruck, wegen der Leitung der aus den Konstruktionsmaterialien exhalierten Dämpfe und Gase derart stark war, daß jede andere Elektrizitätsleitung überdeckt wurde. Später zeigte eine persönliche Diskussion mit HAUFFE und HOEFFGEN [107] ebenfalls darauf hin, daß dieser Effekt auch ihre Messungen [53] in entscheidendem Maße beeinflußt hatte. Es scheint, daß die Außerachtlassung der elektrischen Leitung der umgebenden Gasphase wesentlich zu den Widersprüchen in der Literatur, zu den auffallend abweichenden Leitfähigkeits- bzw. Widerstandswerten des Al_2O_3 [50, 103] beigetragen haben. Das wurde auch von BROOK, YEE und KRÖGER bestätigt [59], wovon wir erst nach dem Abschluß unserer Arbeiten [30, 34—38] Kenntnis nehmen konnten.

In einem mit laufender Pumpe aufrechterhaltenen Vakuum oder verhältnismäßig großen Rezipienten und bei genügend schneller Aufheizung der Probe, ist die Plasmaleitung natürlich eine vorübergehende, transiente Erscheinung, da die Konzentration der desorbierten und teilweise ionisierten Dämpfe und Gase in den Poren des Al_2O_3 sprunghaft zunimmt und dann mit einer von der Permeabilität der Al_2O_3-Schicht abhängigen Geschwindigkeit allmählich abnimmt. Die anfänglichen Maxima von 10—15 Minuten Zeitdauer (Abb. 6. Kurve *b*), d. h. die Plasmaleitung, werden durch die in Abb. 5 wiedergegebenen Ionenausbrüche verursacht, und diese Desorptions-Eruptionsvorgänge bewirken auch die im vorangehenden Abschnitt diskutierte anomale Kathodenemission. Beim ersten Aufglühen eines mit Al_2O_3-Fritte bedeckten negativ oder positiv geschalteten W-Drahtes im Vakuum, dominiert anfänglich transient das $(\sigma_i)_P$-Glied der Gl. (5). Bei höherer Temperatur ($\gtrsim$ 1200 °C) und negativ geschaltetem bedecktem W-Draht übernimmt wegen der zunehmenden Elektronenemission das $(\sigma_e)_P$-Glied die dominierende Rolle, während bei positiver Schaltung das zweite Glied der Gl. (5) und bei noch höherer Temperatur das dritte Glied in den Vordergrund tritt. Übrigens sind im gegebenen Temperaturbereich für die Plasmaleitung ähnliche quantitative Zusammenhänge gültig, wie für die Elektrolyte [108]. Dies scheint auch die erhaltene Aktivierungsenergie von weniger als $<$ 2 eV des anfänglichen positiven Emissionsstromes durch die Al_2O_3-Schicht zu unterstützen.

Unsere Versuchsergebnisse haben eindeutig bestätigt, daß bei dem untersuchten porösen Al_2O_3 das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenvorgängen entscheidend in Richtung der Oberflächenvorgänge verschoben ist, daß Volumenleitfähigkeit innerhalb des Kristallgitters und Oberflächenleitfähigkeit in den Grenzschichten zwischen den Kristalliten unbedingt unterschieden werden müssen, und daß nach dem Abklingen der Plasmaleitung (Abb. 6b) nicht das dritte Glied der Gl. (5), sondern ihr zweites Glied dominierend wird. Für die zeitliche Ausbildung des Übergangsstromes ist Abb. 6 am bezeichnendsten. Im Laufe der Ausbildung dieses Stromes steigt seine Akti-

vierungsenergie vom erwähnten Anfangswert von < 2 eV auf 2,2—2,8 eV im Falle der Kurve *b*, und auf 3—3,5 eV im Falle von Kurve *a*. Höhere Werte wurden nie gemessen. Literaturangaben bezeugen dagegen, daß das hochreine Al_2O_3 eines der vorzüglichsten Isolatoren ist, es besitzt zwischen 1000—1500 °C einen spezifischen Widerstand von 10^{10}—10^5 Ohm · cm. Die Breite seines verbotenen Bandes beträgt 9—12 eV, woraus sich für die Aktivierungsenergie der Volumeneigenleitung 4,5—6 eV ergeben. Ionenleitung kann im Vergleich zur Elektronenleitung vernachlässigt werden, weil die Überführungszahl der beweglicheren Al-Ionen nur $\sim$ 0,03 ist [50, 53, 55.] Auf Grund der wesentlichen Diskrepanz zwischen den Aktivierungsenergien muß bei unseren Proben im untersuchten Temperaturbereich die eigene, »intrinsic«-Volumenleitung, aber auch die äußere, »extrinsic«-Volumenleitung (durch Verunreinigungen verursacht) ausgeschlossen werden, da die Aktivierungsenergie der letzteren Leitungsart auf etwa 3,5—5 eV zu schätzen ist. Diese Schätzung stützt sich darauf, daß die angewendete Sinterung bei 1650 °C keineswegs imstande ist eine vorher bei bedeutend höherer Temperatur ausgebildete Al_2O_3-Kristalloberfläche zu verringern, oder die freie Enthalpie der Kristallgrenzschicht dermaßen zu verändern, daß sich der Elektrizitätstransport aus der Oberflächenschicht in das Innere der Kristalle verlegt.

Eine weitere Bestätigung des Überwiegens der Oberflächenvorgänge liefert Abb. 6. Die Kurve *b* dieser Abb. zeigt, daß nach dem schnellen Abklingen der Plasmaleitung ein langsam bis zu einem Gleichgewichtswert steigender Strom zustandekommt, dessen $I—V_m$-Charakteristik (Abb. 12, Kurve *a*) und p_{O_2}-Abhängigkeit (Abb. 13) die Ausbildung einer *n*-Leitung anzeigt, deren Aktivierungsenergie 2—3 eV beträgt. Gleichzeitig nahm aber bei dem Parallelversuch mit bedecktem Pt-Draht (Abb. 10, Kurve *b*) die Stromstärke bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands ab, die Aktivierungsenergie betrug mehr als 3 eV und die $I—V_m$-Charakteristik (Abb. 12, Kurve *b*) deutete *p*-Leitung an, in Übereinstimmung mit den Analysendaten in Tab. I, wonach die mitgebrachten Hauptverunreinigungen des untersuchten Al_2O_3 CaO und NaO sind (Gl. 3). Es konnte bewiesen werden, daß die Umwandlung des Al_2O_3 von einem *p*-Leiter zu einem *n*-Leiter durch Wolframeinbau gemäß Gl. (4) verursacht wurde, und daß dieser Einbau nur in der Oberflächenschicht der Körner erfolgte bekräftigte ein Versuch wonach sich das eingebaute Wolfram mit 20%igem H_2O_2 aus der Al_2O_3-Fritte herauslösen, ließ [3]. Verunreinigungen die in das Korundgitter eingebaut sind, z. B. das Co in Saphir oder das Cr in Rubin, lassen sich auf diese Weise nicht herauslösen. Die Imprägnierung mit Wolfram kann die wegen mitgebrachten Verunreinigungen vorhandene *p*-Leitung des Al_2O_3 kompensieren (Abb. 12, Kurve *a*), ja sogar überkompensieren, wobei eine vorübergehende Abnahme der Leitfähigkeit eintritt. Wenn das Al_2O_3 dagegen infolge mitgebrachter Verunreinigungen oder Glühung in H_2 bzw. im Vakuum ein *n*-Leiter ist, so erhöht die

W-Imprägnierung die Leitfähigkeit unabhängig davon, ob der Einbau in die Oberflächenschicht oder in das Innere der Al_2O_3-Kristalle erfolgte. Das Gesagte ist auch für die »extrinsic«-Volumen- und -Oberflächenleitung gültig, nur gehört zur ersteren eine höhere, zur letzteren eine niedrigere Aktivierungsenergie. Die gemessenen niedrigen Aktivierungsenergiewerte von 2—3 eV sprechen für Vorgänge in einer weniger geordneten Oberflächenschicht.

Unsere Messungen erwecken den Verdacht, daß beim α-Al_2O_3 zwischen 1000—1600 °C bisher immer nur »extrinsic«- (Verunreinigungs-) Störstellenleitung gemessen wurde [109], weil die Menge der Verunreinigungen selbst bei der heute erreichbaren höchsten Reinheit noch immer so hoch ist, daß die »extrinsic«-Leitung die Eigenleitung überdeckt. Die *n*-Leitung wird deshalb als charakteristisch für Al_2O_3 angesehen [50, 65, 72, 89, 91, 92, 94, 110], weil die mitgebrachten oder während der Messung aufgenommenen Verunreinigungen stets eine *n*-Leitung verursacht hatten. Es gibt aber Arbeiten, die über Aluminiumoxide mit *p*-Leitung berichten [111—115]. Na als *p*-Leitung hervorrufende Hauptverunreinigung verdampft ziemlich leicht während der Messung [7, 116], wodurch Fe, eventuell Ti als Hauptverunreinigung in den Vordergrund treten, oder es kommt eine Imprägnierung mit Wolfram zustande, so daß die *p*-Leitung in eine *n*-Leitung übergeht. Fe- und Ti- bzw. Ca- und Mg-Hauptverunreinigungen können dagegen nicht verdampfen, die durch sie hervorgerufene *n*- bzw. *p*-Leitung bleibt also auch nach den Glühbehandlungen bestehen; oder es bildet sich auf der Oberfläche der Al_2O_3-Körnchen eine Hartglasschicht, die ebenfalls einen Halbleitercharakter vom *p*-Typ verursacht (Abb. 12, Kurve *c*).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der exponentiell ansteigende zweite Teil der Kurve *b* in Abb. 6, d. h. die Ausbildung der Oberflächen-*n*-Leitung, mit dem Einbau von Wolfram zusammenhängt. Die Thermodiffusion von W-Atomen als Transportfaktor muß ausgeschlossen werden, da die Temperatur nicht genügend hoch ist, und weil in diesem Fall die Graufärbung an der gesamten inneren Berührungsfläche der Al_2O_3-Fritte mit dem W-Draht auftreten müßte. Diese Berührungsfläche der Al_2O_3-Schicht blieb aber immer weiß, wenn die Probe ohne aufgelegter Gegenelektrode, oder mit aufgelegter Gegenelektrode aber ohne angelegte Spannung geglüht, bzw. wenn auf Pt-Draht gesinterte Al_2O_3-Schichten untersucht wurden. In den vereinzelten Fällen, wo trotzdem die gesamte das Wolfram berührende Al_2O_3-Oberfläche grau geworden ist [3], handelte es sich fast ausnahmslos um eine zu hohe Temperatur (drastisches Ageing), um einen vorschriftswidrigen Anstieg von p_{O_2} oder p_{H_2O} im Restgas [27—29, 117] und/oder um eine ungewöhnlich vergrößerte Berührungsfläche mit der Gegenelektrode (z. B. ein dünnerer W-Überzug auf der äußeren Oberfläche der Al_2O_3-Schicht).

Kurve *b* in Abb. 10 zeigt, wie die Leitfähigkeit der Al_2O_3-Schicht innerhalb von 10—15 Minuten bis zur Empfindlichkeitsgrenze unserer Meßapparatur

absinkt, wenn die Schicht nicht auf Wolfram, sondern auf Platin aufgetragen war. Mit anderen Worten, die Anodenemission des Pt-Fadens klingt bei 1250—1300 °C in 1—3 Minuten ab, der Grenzflächenwiderstand der Al_2O_3-Kristalle wächst in 10—15 Minuten stark an, weil sich die Verunreinigungen (überwiegend Na, NaOH, Na_2O, NaCl, N_2, O_2, H_2O, CO_2) aus dem Pt-Draht und von seiner Oberfläche sowie aus der Grenzschicht der Al_2O_3-Kristalle in Form von neutralen Molekülen oder Molekülionen durch die poröse Al_2O_3-Schicht hindurch verflüchtigen, und die Randschicht der Al_2O_3-Kristalle eine geordnetere Form annimmt. Diese Vorgänge sind praktisch unabhängig davon, ob die Gegenelektrode aus W, Pt oder Ni ist, ob sie mit dem Al_2O_3 in Kontakt steht, ob der bedeckte Draht ohne angelegte Meßspannung oder als Anode aufgeglüht wird. Die Geschwindigkeit der Vorgänge ist natürlich von der Meßtemperatur abhängig, aber die höchste Herstellungstemperatur des benützten Kunstkorundpulvers ist auch entscheidend. Im gegebenen Fall stellte sich der konstante Gleichstrom deshalb verhältnismäßig schnell ein, weil die Herstellungstemperatur des untersuchten Al_2O_3 wesentlich höher war ($\sim$ 2100 °C), als die Meßtemperatur.

Wenn man den mit Kontaktstelleveränderung erhaltenen zweiten Teil von Abb. 8 mit der Kurve *b* in Abb. 10 vergleicht, so fällt sofort der viel trägere Verlauf des Desorptions-Emissions- und Randschichtordnungvorgangs beim bedeckten W-Draht (bei 1250 °C $\sim$ 1000 Minuten), als beim bedeckten Pt-Draht auf. Zur Erhaltung einer gleich geringen Leitfähigkeit muß also die Al_2O_3-Fritte auf einem W-Kern im Vakuum und bei gleicher Temperatur viel länger erhitzt werden, als auf einem Pt-Kern (Abb. 6, Kurve *a* bzw. Abb. 10, Kurve *b*). Demnach müssen solche größere langsamer diffundierende Teilchen vom Wolfram her durch die poröse Al_2O_3-Schicht hindurchdringen, die Wolfram enthalten, weil beim Anlegen einer Spannung (glühender bedeckter W-Faden: +240 V) in der Al_2O_3-Schicht sofort metallisches Wolfram abgeschieden wird. Derartige WO_3- und $WO_2(OH)_2$-Moleküle, die im Vakuum bei der gegebenen Temperatur in polymerer oder monomerer Form [29] verdampfen, sind in der Korrosionsschicht des Wolframs vorhanden [24—26]. Anscheinend treten diese von der Oberfläche und aus dem Inneren des unrekristallisierten faserigen W-Fadens kommenden Teilchen [30] mit dem Al_2O_3 nicht in Reaktion, da sich letzten Endes eine praktisch gleiche Leitfähigkeit einstellt unabhängig davon, ob das Kernmetall Pt oder W ist (Abb. 6; Abb. 8, Kurven 5—10; Abb. 10, Kurve b).

Der entscheidende Unterschied kommt dann zum Vorschein, wenn der mit Al_2O_3 überzogene Draht bei angelegter 240 V$=$ als Anode erhitzt wird. Während in einem solchen Fall beim Pt-Trägermetall kein Unterschied zwischen spannungslos und unter elektrischer Spannung ablaufenden Vorgängen wahrnehmbar ist, stellt sich beim Wolfram der konstante Gleichgewichtsstrom nicht abnehmend auf einem kleineren, sondern zunehmend auf einem größeren

Stromwert ein (Abb. 6 und 20, Kurven *b*). Die erwähnten Diffusionsvorgänge werden beschleunigt (150—300 Minuten bei 1250 °C), atomares Wolfram baut sich in metallischer oder kovalenter Bindung in die Randschicht der Al_2O_3-Kristalle ein, während die weiße Schicht eine Grautönung erhält. Dieser Einbau erfolgt jedoch nur in einem annähernd homogenen elektrischen Feld, das die Kontaktfläche der Gegenelektrode mit der Anode verbindet, worin die Bedingungen der Elektrolyse und/oder lokalen Emission der Gegenelektrode-Kontaktfläche gegeben sind, da die Berührungsfläche der Gegenelektrode praktisch dieselbe Temperatur hat, wie der geheizte Draht. Die Geschwindigkeit der Teilchen, die im spannungslosen Zustand infolge des Temperatur- und Konzentrationsgradienten diffundieren, wird durch die Potenzialdifferenz erhöht, weil die Anode aus ihrer Korrosionshalbleiterschicht vom *n*-Typ Elektronen absaugt, wodurch aus der Anode nicht nur neutrale Moleküle, sondern auch positive Molekül- und Atomionen wie z. B. $W_3O_9^+$, $W_2O_6^+$, WO_3^+, $W_aO_b^+$, $WO_c(OH)_d^+$, Na^+, K^+ heraustreten können, um durch die poröse Al_2O_3-Fritte zur Kathode zu wandern. Dabei treffen sie auf entgegenkommende Elektronen von unterschiedlicher kinetischer Energie, die aus der Kontaktstelle der Gegenelektrode ausgetreten sind und werden im Sinne folgender Reaktionen reduziert:

$$WO_3^+ + e = WO_3 \tag{6}$$

$$WO_3 + e = WO_2^+ + O^- + e \tag{7}$$

$$WO_3 + e = WO_3^- = WO_2 + O^- \tag{8}$$

$$WO_2 + e = WO + O^- \tag{9}$$

$$WO + e = W + O^- \tag{10}$$

$$WO_3 + 6e = W + 3\,O^{2-} \tag{11}$$

bzw. für Oxidhydrate

$$WO_2(OH)_2 + 6\,e = W + 2\,O^{2-} + 2\,OH^- \tag{12}$$

Das ausgeschiedene Wolfram baut sich in die Oberflächenschicht der Al_2O_3-Kristalle ein, während der Sauerstoff im Kreislauf durch anodische Oxidation in zunehmender Menge Wolfram aus der glühenden Anode in die Al_2O_3-Schicht immer tiefer dringend einbaut. Dieser Kreisprozeß führt also zu einer exponentiell stärker werdenden Elektronenleitung die ausnahmslos im Durchschlag endet, weil mit zunehmender Geschwindigkeit eine leitende Wolframbrücke von der Anode bis zur Kathode ausgebaut wird.

Es muß also noch ein dritter entgegengesetzter Vorgang existieren, der die Wolframausscheidung abbremst und zur Ausbildung des flachen Maximums bzw. zur Einstellung des Gleichgewichtsstromes in Abb. 6, Kurve *b* beiträgt.

Als solcher können Reaktionen in Frage kommen, die den Wolframtransport in die Al_2O_3-Schicht hindern (wobei stets beachtet werden muß, daß die Geschwindigkeit des Thermo- und Elektrotransports in Richtung $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow \rightarrow WO \rightarrow W$, $WO_3^+ \rightarrow WO_2^+ \rightarrow WO^+ \rightarrow W^+ \rightarrow W$ bzw. $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^{2+} \rightarrow W$ praktisch bis Null abnimmt), das Entweichen des eingebauten Wolframs in das Vakuum und/oder den Sauerstoffentzug aus dem Kreislauf fördern. Wenn z. B. die an der Oberfläche des W-Drahts befindlichen flüchtigen W-Verbindungen durch H_2 zu Metall reduziert werden und der Sauerstoff in Form von H_2O abgesaugt wird, oder wenn die erwähnten flüchtigen Wolframverbindungen durch die Al_2O_3-Schicht in das Vakuum abgedampft werden, d.h. der Sauerstoff in Form von flüchtigen Verbindungen aus dem Kreislauf entfernt wird, dann spielen sich derartige Reaktionen ab. Das atomar disperse, hochaktive, eingebaute Wolfram und das Al_2O_3 können ebenfalls miteinander reagieren,

$$W\,(\text{fest}) + Al_2O_3\,(\text{fest}) = WO_x\,(\text{gas}) + Al_2O_{3-x}\,(\text{gas}), \qquad (13)$$

was zum Entweichen des eingebauten Wolframs und dadurch zur Abnahme der Intensität der Graufärbung führt (Abb. 7, untere Kurven). Auch vom Restgas her können O_2, CO_2 oder H_2O angreifen und das eingebaute Wolfram in Richtung Vakuumraum abtransportieren (Abb. 13.) Schließlich kann der Sauerstoff unter den gegebenen thermo- und elektrochemischen Bedingungen in Form von O_2, gasförmigen neutralen Molekülen (CO_2, H_2O) bzw. positiv ionisierten sauerstoffhaltigen Molekülen (Zurückreaktion der Gl. (6)) aus dem Kreislauf entweichen; oder es wird der reduzierende Elektronenstrom — z. B. infolge der Bildung einer $NiAl_2O_4$-Zwischenschicht — abgeschwächt.

Für den Verlauf der Reaktion (13) spricht die Beobachtung, daß der Durchmesser des grau gewordenen annähernd zylindrischen, parallel mit der Ausbildung des Gleichgewichtsstromes entstandenen Leitungskanals, unter der Gegenelektrode zu wachsen, und von der Mitte beginnend kreisförmig weiß zu werden begann, falls die Wärmebehandlung unter Spannung bei derselben bzw. bei einer etwas höheren Temperatur fortgesetzt wurde. Anschließend konnte etwas weiter von der Kontaktstelle ein Aluminiumbeschlag an der Pt-Gegenelektrode nachgewiesen werden. JACCODINE [71] hat den Al-Beschlag nach ähnlichen aber längeren Versuchen an der Innenwand des Rezipienten aufgefunden.

Eigentlich widerspiegelt die grau gefärbte Fritte die Geometrie des aktiven elektrischen Feldes. Nach mikroskopischer Untersuchung beteiligt sich nur ein äußerst kleines Deckschichtstückchen unmittelbar unter der Kontaktfläche an den geschilderten Elektrovorgängen, Leitung und Durchschlag. Während der Einstellung des Leitungsgleichgewichts (Abb. 6 und 20, Kurve *b*) nimmt das Volumen der grau gefärbten Fritte zu, ihre Form ändert sich, bis schließlich ein zylinderförmiger grauer Leitungskanal die beiden

Elektroden miteinander verbindet. Der Ladungstransport erfolgt also in einem ganz kleinen zylindrischen Teil von $\lesssim 0{,}1$ mm Durchmesser, nur dort, wo das Potentialgefälle am steilsten und die Kraftlinien am homogensten sind. Mikroskopische Untersuchungen an Durchschlagskanälen führten zu ähnlichen Ergebnissen, vielleicht mit dem Unterschied, daß der Leitungskanal bis zu seiner endgültigen Form wächst der Durchschlagskanal jedoch zusammenschrumpft [37, 70].

Mit den erläuterten qualitativen Zusammenhängen können nicht nur die Halbleiternatur und die Wolfram-Imprägnierung der auf Wolframdraht gesinterten porösen α-Al_2O_3-Fritte, sondern unsere sämtlichen Meßergebnisse und auch viele in der Literatur beschriebene Beobachtungen widerspruchslos gedeutet werden. Abschließend seien einige solche Interpretierungen bzw. kritische Ergänzungen angeführt.

Es wurde erwähnt, daß die Stärke des Sättigungsstromes vom *n*-Typ durch die eingebaute Wolframmenge bestimmt wird (Abb. 6, Kurve *b*). Wenn man nach der Ausbildung dieses Stromes im gleichen Vakuum und bei konstanter Temperatur die Spannung abnimmt, den Draht weiter glüht und nach einer bestimmten Zeit dieselbe Meßspannung wieder anlegt, so bemerkt man keine nennenswerte Stromänderung (Abb. 7, oberes Bild). Wird aber der p_{O_2}-Wert ein wenig erhöht, dann nimmt die Stromstärke infolge der Zurückreaktion (4) ab und ein kleiner Sauerstoffüberschuß bewirkt, daß das O_2 durch die Fritte bis zum W-Draht vordringt, an seiner Oberfläche den Kreisprozeß auslöst, der zum Durchschlag führt (Abb. 19). Falls nach der Unterbrechung des Gleichgewichtsstromes bei einer höheren Temperatur weiter geglüht, danach aber bei der ursprünglichen niedrigeren Temperatur gemessen wird, so erhält man geringere Stromstärken (Abb. 7, unteres Bild), weil die Steigerung der Temperatur bei konstantem p_{O_2} in gleicher Weise wirkt wie die Steigerung des p_{O_2} bei konstanter Temperatur, wobei ein Teil des eingebauten Wolframs gemäß Zurückreaktion (4) oder wegen der höheren Temperatur in Sinne der Hinreaktion (13) oxidiert wird und als Oxid aus der Al_2O_3-Schicht verdampft.

Zwischen den Tatsachen, daß bei stärker anoxidierten W-Drähten stärkere Übergangsströme entstehen bzw. mehr Durchschläge vorkommen [34, 70, 84] und durch zunehmendes p_{O_2} (Abb. 13 und 14) die Leitfähigkeit der grau gewordenen Fritte abnimmt, besteht nur ein scheinbarer Widerspruch. Der in den Rezipienten eintretende Sauerstoff reagiert nämlich zuerst mit dem grau gewordenen Al_2O_3 gemäß Zurückreaktion (4). Dagegen fängt der mit dem Heizkörper eingeschleppte Sauerstoff von der Drahtoberfläche ausgehend zu wirken an, unabhängig davon, ob er dort in elementarer Form oder in Form von Verbindungen vorliegt. Deshalb kommt zuerst die Desorption der sauerstoffhaltigen Verbindungen bzw. der Kreisprozeß und nur nachher die Wirkung des Restgassauerstoffs bzw. die den Kreisprozeß abbremsende zusammengesetzte Reaktion zur Geltung.

Die zwei Befunde, daß der Durchschlag viel leichter zustandekommt, wenn die Gegenelektrode auf einem Riß liegt, und daß die Durchschlagsstellen an aus Radioröhren ausgebauten Heizkörpern nicht bevorzugt in Rissen vorzufinden sind [5] scheinen einander ebenfalls zu widersprechen. Mit Hilfe der vorliegenden ETA-Ergebnisse läßt sich dieser anscheinende Widerspruch leicht auflösen. Die primäre Bedingung des Durchschlags ist die Berührung der Gegenelektrode mit der Oberfläche der Al_2O_3-Schicht, weil die Möglichkeit einer lokalen thermischen Emission der negativen Gegenelektrode, und einer Elektrolyse nur dadurch gegeben sind. Den Ort und die Zahl dieser Kontaktstellen zwischen Al_2O_3-Isolierung und Ni-Kathode in der Röhre kann man jedoch nicht bestimmen. Wenn aber zwei Kontaktstellen existieren von denen die eine auf einer fehlerfreien Al_2O_3-Oberfläche, die andere dagegen auf einem Riß liegt, so wird der Durchschlag ausnahmslos zuerst an der letzteren Stelle erfolgen. Im Riß ist der Widerstand geringer, die Beweglichkeit und Konzentration der Moleküle und Molekülionen größer, die Ionisation stärker. Sauerstoffkreislauf und Wolframtransport auf die Wand des Risses werden demzufolge beschleunigt, Leitfähigkeit und lokale Überhitzung nehmen exponentiell zu, bis schließlich metallisches Wolfram kurzschließt, die Al_2O_3-Schicht lokal durschmilzt, d. h. der Durschlag zustandekommt.

Die Betriebserfahrung, daß die Al_2O_3-Isolierschicht mehr zur Leitung neigt, wenn sie aus einem stärker und eher zum Durchschlag, wenn sie aus einem weniger verunreinigten Korundpulver, übrigens unter denselben Bedingungen (Korundpulver von annähernd gleicher spezifischer Oberfläche) hergestellt wurden, kann ebenfalls unschwer gedeutet werden. Das stärker verunreinigte Oxid sintert besser, besitzt folglich ein kleineres Porenvolumen, die Gasleitung tritt gegenüber der Randschichtleitung in den Hintergrund. Verunreinigtere Grenzflächen erhöhen die Leitfähigkeit, zugleich nimmt jedoch die Zahl der Durchschläge ab, weil sie durch die unselbständige Gasleitung in Gang gesetzt werden und diese wegen der verminderten Gaspermeabilität der Al_2O_3-Schicht weniger vorherrschend geworden ist. Das reinere Oxid sintert schlechter, die Schicht bleibt poröser, das fördert den Ladungstransport durch die Gase die sich in den Poren angesammelt haben und verursacht dadurch den Durchschlag.

Die von VEITH und KALLWEIT [70] aufgestellte Hypothese zur Deutung der Vorgänge, ist unserer ähnlich, sie legen jedoch das Hauptgewicht auf den Sauerstoffgehalt des Restgases und argumentieren allein mit dem Sauerstoffkreisprozeß, während bei uns der mit dem Heizkörper eingeführte, physikalisch und chemisch gebundene Sauerstoff als primärer Faktor auftritt, wobei stets zu beachten ist, daß die Oberfläche des W-Drahtes bei Lagerung in feuchter Luft, nach einem linearen Zeitgesetz Sauerstoff aufnimmt [24—26]. Dieser wird beim ersten Aufglühen des Heizkörpers in Form von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen desorbiert und verursacht vorübergehend einen

relativ hohen Gasdruck, in einem elektrischen Feld gegebenenfalls eine höhere Ionenkonzentration in den Poren der Al_2O_3-Schicht. Diese desorbierten Gase und Dämpfe sind es, die vorübergehend die Bedingungen des Durchschlags bzw. der Ausbildung des Gleichgewichtsstromes erschaffen, und bis die Desorption — in Abhängigkeit der Absauggeschwindigkeit oder der Getterwirkung — abklingt, die W-Verbindungen durch die Al_2O_3-Fritte diffundieren und der konstante Restgasdruck sich wieder einstellt, stellt sich auch der Gleichgewichtsstrom ein, oder es findet der Durchschlag statt. VEITH und KALLWEIT lassen die Ausbildung des Sättigungsstromes unerwähnt, obwohl dieser konstante Strom zwischen Heizfaden und Kathode, nach dem Ageing-Prozeß, in der Elektronenröhrenfabrikation bekannt ist, und seine Stabilität auch im Laufe unserer Versuche immer wieder auffiel. Ein solcher Strom kann jedoch, wie bereits erwähnt wurde, nur dann entstehen und einen konstanten Wert annehmen, wenn Sauerstoff aus dem Kreisprozeß entweicht. Würde allein der Restgassauerstoff die Hauptrolle spielen, so käme nie ein Gleichgewichtsstrom zustande, weil die Zunahme an eingebautem Wolfram die Elektrizitätsleitung steigert, die Feldstärke erhöht, den Abstand zwischen den Elektroden verringert und unvermeidlich zu metallischem Kurzschluß führt.

Die Verlegung der Hauptrolle vom Restgassauerstoff [27, 29, 70, 100] auf den mit dem Heizkörper eingeschleppten mobilisierbaren Sauerstoff [24—26, 34—38] kann auch von anderen Seiten unterstützt werden. Es besteht kein Zweifel, daß die Zunahme von O_2, H_2O und/oder CO_2 im Restgas den Durchschlag fördert. Unter normalen Umständen darf aber der Partialdruck dieser Gase im Endvakuum als konstant und als zur Auslösung einer stärkeren Leitung bzw. eines Durchschlags ungenügend betrachtet werden (Abb. 6, Kurve *a*). Wird trotzdem bei einem Teil der in einer Serie hergestellten Heizkörper Leitung, beim anderen Teil Durchschlag festgestellt, so kann dies nur durch die unterschiedliche Menge der thermisch desorbierenden sauerstoffhaltigen Gase erfolgen. Die Menge dieser sorbierten Verunreinigungen kann ohne weiteres schwanken, weil in dem Zeitintervall zwischen der werkmäßigen Aufsinterung der Al_2O_3-Schicht und der Entstehung des Gleichgewichtsstromes bzw. dem Einsetzen des Durchschlags sowohl die Zusammensetzung des Sorbtivums, als auch die Sorptionstemperatur und Sorptionszeit meistens unkontrolliert bleibt.

Während die durch MINTURN und Mitarb. [27], WINTERS und Mitarb. [28] sowie SCHISSEL und Mitarb. [29] eingehend untersuchte Wirkung des Restgassauerstoffs mit Hilfe von Vakuum- bzw. p_{O_2}-Messern leicht in der Hand gehalten werden können, entgehen die mit dem Heizkörper eingeschleppten O_2-, H_2O-, CO_2-Mengen (Wolframkorrosion) oft der Aufmerksamkeit und können bei anscheinend identischen Verfertigungsbedingungen zur Qualitätsschwankung der Röhren führen. Außer den erwähnten Sorptionsbedingungen ist z. B. die Geschwindigkeit der atmosphärischen Wolframkorrosion ein

solcher Parameter, welcher die Menge der eingeführten Sauerstoffverunreinigung beeinflußt. Gelangt der W-Faden mit anoxidierter Oberfläche in die Heizkörperfabrikation (Korrosion während der Lagerung, bewußte thermische Oxidation oder anodische Oxidation mit HNO_3 usw.), dann besitzt die W-Oberfläche des verfertigten Heizkörpers einen erhöhten Rauhigkeitsfaktor (spez. Oberfläche/geometr. Oberfläche) und dadurch größere Sorptionskapazität bzw. Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Al_2O_3. Die Korrosionsschicht wird zwar im Laufe der Sinterung in H_2 oder $N_2 + H_2$ reduziert, beim Abkühlen kann aber durch Luftzutritt eine Reoxidation stattfinden, deren Geschwindigkeit und Ausmaß mit zunehmendem Rauhigkeitsfaktor ansteigt und auch von der Gaspermeabilität der Al_2O_3-Schicht abhängig ist. Ausschubzeit des Glühgutes, Temperatur der Heizkörper, Temperatur und Dauer der ersten Aufglühung im Vakuum der Röhre, sind also keineswegs belanglos. Man muß auch damit im klaren sein, daß die Abkühlung in Wasserdampf enthaltendem H_2 auf 100—200 °C, mit einer wesentlich längeren atmosphärischen Korrosion bei Raumtemperatur gleichwertig ist. Man kann z. B. die Unwirksamkeit einer Glühung in trockenem H_2 der Verwendung von ungenügend getrocknetem H_2 zuschreiben, wogegen in Wirklichkeit hinterher erfolgte zu lange Lagerung bzw. Transportierung den Primäreffekt neutralisiert haben und damit die Schuld an der Ergebnislosigkeit tragen. Feuchtes H_2 wird allgemein deshalb verwendet, weil eine solche Atmosphäre die Verbrennung der mit der elektrophoretischen Auftragung der Al_2O_3-Schicht eingeführten organischen Substanzen [1, 2, 40], sowie den Sinterungsvorgang fördert. Nachher ist aber eine Glühung in trockenem H_2 unerläßlich, weil die beim Abkühlen in feuchtem H_2 zustandegekommene oxidierte Oberfläche reduziert werden muß. Falls die Lagerung unumgänglich ist, soll die Glühung in trockenem H_2 kurz vor dem Einbau des Heizkörpers erfolgen. Wo die Glühbehandlung in trockenem H_2 unmittelbar vor der Messung erfolgte, wurden von W-Imprägnierung herrührende Übergangsströme und Durchschläge ausnahmslos eliminiert.

Wir bezweifeln die Hypothese von VEITH und KALLWEIT [70], wonach das Wolfram in Form eines WO_2-Kations in die Al_2O_3-Fritte eindringt. In der Literatur gibt es kein Beispiel dafür, daß das Wolfram als positives Atom- oder Molekülion in irgendeinem, für den gegebenen Fall in Frage kommenden festen oder flüssigen Elektrolyt (z. B. Glas) wandern würde. Dies ist ja der Grund, weshalb das Wolfram nicht unmittelbar elektrolytisch abscheidbar ist, sondern nur indirekt, indem z. B. das an der Kathode abgeschiedene Alkalimetall reduziert. Man kann sich also höchstens positive WO_3^+, WO_{3-x}^+, WO_2^+ und einmal ionisierte polymere $(WO_3)_y$ Ionenmoleküle vorstellen (z. B. Reaktion 6 und 7); die jedoch nur durch die Ionisation des Dampfes irgendeiner Wolframverbindung entstehen können, so daß im ersten Schritt keine Kationen sondern neutrale Moleküle die Wolframoberfläche verlassen. Zur Entstehung von WO_2-Molekülen ist dagegen die Temperatur zu niedrig [29, 88] und der

p_{O_2}-Wert zu hoch [118]. Als indirekten Beweis führen die genannten Autoren [70] die röntgenanalytische Untersuchung der Durchschlagsstellen an, die nur die Gegenwart von Al_2O_3 und metallischem Wolfram erbrachte, obwohl das Wolfram in Form eines positiven WO_x-Ions gewandert ist und daher auch die Gegenwart des entsprechenden Oxids nachweisbar sein müßte. Die Verfasser meinen, daß das WO_2 bei 1100 °C im Vakuum durch das Al_2O_3 zu metallischem Wolfram reduziert wird. Dieser indirekte Beweis läßt sich aber auch anders deuten. Ohne Al_2O_3 kann das WO_2 bei dieser Temperatur selbst im Hochvakuum nicht thermisch zersetzt werden [118]:

$$WO_2\,(\text{fest}) \rightleftharpoons W\,(\text{fest}) + O_2\,(\text{gas}) \tag{14}$$

$$\Delta G^\circ = 138\,500 - 36{,}6\,T = -4{,}574\,T \cdot \lg p_{O_2}$$

$$\lg p_{O_2} = \lg K = \Delta G^\circ / -4{,}574\,T$$

Außerdem wirkt das Al_2O_3 nur dann reduzierend, wenn es Al oder Al-Suboxide enthält (Zurückreaktion 13). Deswegen nehmen wir eher eine durch das Al_2O_3 katalysierte Disproportionierung nach

$$WO_{3-x}\,(\text{fest}) \xrightarrow[\sim 1200^\circ]{Al_2O_3} \frac{x}{3}\,W\,(\text{fest}) + \frac{3-x}{3}\,WO_3\,(\text{gas}) \tag{15}$$

an [119]. Das Al_2O_3 katalysiert diesen Vorgang deshalb, weil das eine Reaktionsprodukt von ihm bevorzugt eingebaut wird (Reaktion 4). Im Sinne von Gl. (15) konnten VEITH und KALLWEIT nach dem Vakuumglühen des Al_2O_3 + + WO_2-Gemisches darum nur Al_2O_3 und metallisches Wolfram nachweisen, weil das inzwischen entstandene WO_3 oder $WO_2(OH)_2$ verdampft ist. Ergänzt man jedoch ihre Beobachtung mit unserer Gl. (15), dann sieht man gleich, daß bei $x = 0$, wenn kein intermediäres W-Oxid oder -Oxidhydroxid vorliegt (z. B. in der atmosphärischen Korrosionsschicht), das Oxid oder Oxidhydroxid des sechswertigen Wolframs ohne Reaktion durch die Al_2O_3-Schicht hindurch in den Vakuumraum abdiffundiert (Abb. 6, Kurve *a* und der zweite abklingende Teil in Abb. 8). Wird jedoch unmittelbar vor der Untersuchung die Oxidschicht an der Oberfläche reduziert, dann erhält man $x = 3$ und es ist keine flüchtige W-Verbindung vorhanden (Abb. 17). Bildet sich dennoch irgendwie ein intermediäres Oxid (z. B. beim Abkühlen nach dem Glühen in feuchtem H_2), so disproportioniert es beim ersten Aufglühen im Vakuum in dem Augenblick, wenn Berührung mit dem Al_2O_3 zustandekommt. Durch das entstandene metallische Wolfram färbt sich die am Wolframdraht liegende Oberfläche der Al_2O_3-Fritte grau [70].

Die Eigenartigkeit dieser Disproportionierungsreaktion ist, daß sie das Eindringen bzw. Durchdringen der intermediären Oxide oder Oxidhydroxide

in die bzw. durch die poröse Al_2O_3-Schicht in das Vakuum, in einem bestimmten Temperaturbereich ausschließt. Nach unserem besten Wissen steht dies mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen nicht im Widerspruch. Im untersuchten System werden demzufolge den glühenden positiv geladenen oder neutralen Wolframdraht, durch das zustandegerufene Konzentrations- und Temperaturgefälle getrieben, in überwiegender Menge neutrale Moleküle von der Zusammensetzung WO_3 oder $WO_2(OH)_2$ verlassen. Besteht außerdem ein elektrischer Potentialunterschied, so genügt bereits eine geringste Energie beanspruchende Elektronenaddition gemäß Gl. (8), um den erwähnten Kreisprozeß in Gang zu setzen, der zur Ausscheidung von metallischem Wolfram führt. Unter den der Abb. 6, Kurve *b* und Abb. 20 entsprechenden Versuchsbedingungen kann sich deshalb ein stärkerer Strom oder ein Durchschlag entfalten, weil der WO_3-Transport [31, 120] durch die poröse Al_2O_3-Fritte hindurch in Richtung Vakuumraum, nach der Kontaktfläche der Gegenelektrode hin verläuft. Bei umgekehrter Polarität werden dagegen die neutralen, stöchiometrischen WO_3- und/oder $WO_2(OH)_2$-Moleküle, infolge der geometrischen Anordnung, durch das Konzentrations- und Temperaturgefälle, unmittelbar in den Vakuumraum gesogen.

Zusammenfassung

Die Elektronen- und Anionenemission unrekristallisierter W-Drähte mit faseriger Struktur, die mit hochreiner Al_2O_3-Fritte überzogen und den Glühbehandlungen der werkmäßigen Radioröhrenheizkörperfabrikation unterworfen wurden, ist zwischen 1200—1700 °C der gleichartigen Emission von ebenso behandelten bloßen W-Drähten täuschend ähnlich. Auf Grund der erhaltenen I_{em}—T-Kurven (Abb. 2) kann man beim ersten Aufglühen solcher bedeckten, negativ geschalteten W-Drähte im Vakuum, zwischen 1000—1700 °C drei anomale Emissionsbereiche unterscheiden, weil der Emissionsstrom zwischen 1000—1500 °C ein Maximum durchläuft und erst über 1500 °C die normale, exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Im ersten ansteigenden Teil der Kurve (Abb. 2, Kurve 1) ist der Emissionsstrom wesentlich stärker und seine Aktivierungsenergie höher, im zweiten ansteigenden Teil zwischen 1400—1600 °C ist jedoch I_{em} schwächer und U_{em} höher als beim unbedeckten W-Draht. In dem dazwischenliegenden absteigenden Teil nimmt der Emissionsstrom mit der Zeit selbst bei konstanter Temperatur ab. Durch Glühen im Vakuum verschwindet das Maximum allmählich (Abb. 2, Kurven 1 und 2), und die Intensität bzw. Aktivierungsenergie der Elektronenemission nähern sich mehr und mehr denen des reinen Wolframs. Das bedeutet, daß die anomale transiente Emission durch mitgebrachte bzw. nach der Auftragung der Al_2O_3-Schicht resorbierte Verunreinigungen des W-Drahtes und der Al_2O_3-Fritte, durch die Korrosionsschicht des Wolframs, durch Atom-

und Molekülionen; die normale permanente Emission hingegen durch Elektronen hervorgerufen wird. Demnach emittiert der mit Al_2O_3 überzogene, negativ geschaltete W-Draht bei steigender Temperatur zuerst wesentlich stärker als ein unbedeckter, nach dem Abklingen der anomalen, vorübergehenden Emission jedoch ähnlich wie der unbedeckte. Entweder läßt also die Korundfritte den Elektronenstrom des Wolframs durch ihre Poren — eventuell durch die im Laufe der Sinterung entstandenen Risse — hindurch, oder sie emittiert selbst mit praktisch gleicher Intensität wie das Wolfram.

Die transiente Emission eines bloßen oder mit Al_2O_3 bedeckten W-Drahtes kann nur durch Vakuumthermodesorption behoben werden. Dabei muß man aber über 1600—1700 °C mit dem Anlaufen der Reaktion (13), mit der zu stark werdenden Brüchigkeit des Wolframs und mit dem Aufspringen der Fritteschicht rechnen. Die normale Elektronenemission des Wolframs fing bei uns ab 1200—1250 °C zu stören an, die des Ni und Pt etwas höher. Unter 1000 °C fielen Emission und elektrische Leitung unter die Meßempfindlichkeit unserer Einrichtung.

Der Emissionsstrom eines positiv geschalteten, bedeckten W-Fadens durchläuft mit steigender Temperatur ebenfalls ein Maximum, praktisch im selben Temperaturintervall wie der transiente Emissionsstrom von negativen Teilchen. Dieser Kationenstrom ist viel stärker als der des bloßen W-Fadens, klingt bei konstanter Temperatur ab und stammt von Fremdionen, weit überwiegend von Na^+. Steigender p_{O_2} verstärkt die anomalen und transienten Emissionen, schwächt jedoch die normale Elektronenemission.

Die Elektrizitätsleitung in der porösen Kunstkorundfritte setzt sich aus drei verschiedenartigen Leitungsvorgängen zusammen:

$$\sigma = (\sigma_{\text{Ion}} + \sigma_{\text{Elektron}})_{\text{Plasma}} + (\sigma_i + \sigma_e)_{\text{Kr ist.-Grenzschicht}} + (\sigma_i + \sigma_e)_{\text{Krist.-Inneres}} \tag{5}$$

Die Plasmaleitung wird durch die teilweise Ionisation der desorbierten bzw. emittierten und sich in den Poren der Al_2O_3-Schicht vorübergehend ansammelnden Verunreinigungen verursacht. Im Falle unseres Metall–Fritte–Vakuum-Systems wird also bei einer gegebenen Temperatur die Zeit, bis die Plasmaleitung ein Maximum durchlaufend vorherrscht, von der Durchlässigkeit der porösen Fritteschicht (Porenvolumen) sowie von der Menge und Größe der Ladungsträger bestimmt. Anfangs überwiegt $(\sigma_i)_P$, und nur beim negativ geschalteten, glühenden Draht tritt etwa über 1200 °C $(\sigma_e)_P$ in den Vordergrund. Übrigens sind für die Plasmaleitung dieselben quantitativen Zusammenhänge gültig, wie für die flüssigen Elektrolyte, was auch die erhaltene niedrige Aktivierungsenergie von < 2 eV der anfänglichen Gasleitung zu unterstützen scheint.

Beim positiv geschalteten bedeckten W-Draht beginnt über 1200 °C das zweite Glied der Gl. (5), bei noch höherer Temperatur ($\gtrsim$ 1600 °C) das dritte Glied die Hauptrolle zu übernehmen. Im Falle unserer Sinterschicht — die aus solchem Kunstkorundpulver hergestellt wurde, das bei 2000±150 °C entstand, 99,45—99,82%ig war, und über verhältnismäßig hochgeordnete Kristalle von niedriger freier Enthalpie verfügte — nahm die Plasmaleitung und die extrinsic Leitung der Kristallgrenzschichten bei 1250—1300 °C in 15—20 Minuten bis unter die Meßempfindlichkeit ab, während die Aktivierungsenergie des Ladungstransports von $<$ 2 eV auf 3—3,5 eV stieg. Die Stärke des zeitlich konstanten Sättigungsstromes wurde durch die gesamte Verunreinigung der Kristallrandschicht, der Halbleitercharakter durch die Hauptverunreinigung bestimmt; u. zw. nach jenem Prinzip, daß Ionen von niedrigerer Wertigkeit als 3^+ *p*-Leitung, von höherer Wertigkeit *n*-Leitung in einem geordneten, eigenleitenden α-Al_2O_3-Kristall hervorrufen, wenn sie eingebaut werden (Reaktion 3 und 4). Die Bildung einer Glasstruktur ist ein Ausnahmefall, weil das SiO_2-Netzwerk die Ionenleitung von $<3^+$-wertigen Ionen (besonders von Na^+ und Ca^{2+}) fördert und dadurch eine solche Gleichrichterwirkung verursacht, wie ein Halbleiter vom *p*-Typ. Eine Al_2O_3-Fritteschicht, die aus Kunstkorundkristallen mit Si^{4+} als Oberflächenhauptverunreinigung und hartglasartiger Randschicht hergestellt wurde, zeigte starke Gleichrichterwirkung, die auf *p*-Leitung hinwies, obwohl Na^+-Ionen die Ladung trugen [3, 4].

Das Gesagte ist von ziemlich allgemeiner Gültigkeit. Vom neutralen oder positiv geschalteten, bedeckten W-Draht werden aber beim ersten Aufglühen im Vakuum auch solche große W-Oxid- eventuell W-Oxidhydroxid-Moleküle [29, 31, 120] entfernt, die bei 1250 °C mehrere Stunden lang durch die Poren der 40—50 μm dicken Al_2O_3-Fritte diffundieren. Es wurde gefunden, daß für die mit Al_2O_3 in Berührung kommenden W-Oxide, im Vakuum und bei 1000—1300 °C, folgende Reaktionen gültig sind:

$$WO_{3-x}\,(\text{fest}) = x/3\ W\big|Al\big|\cdots + x\ e' + Al_2O_3\,(\text{fest}) + (3-x)/3\ WO_3\,(\text{gas}) \quad (15a)$$

und

$$WO_3\,(\text{gas}) + y\ e = y/6\ W\big|Al\big|\cdots + y/2\ e' + Al_2O_3\,(\text{fest}) + (6-y)/6\ WO_3\,(\text{gas}) + y/2\ O^{2-} \quad (4a)$$

In unserem Fall diffundierten $(WO_3)_x$- und/oder $[WO_2(OH)_2]_y$-Dämpfe von der glühenden W-Anode in die poröse Korundschicht, wo sie durch den elektrischen Strom anreduziert wurden und dadurch zu Wolfram disproportionierten das die Leitfähigkeit der Schicht steigerte, diese aus einem *p*-Leiter in einem *n*- Leiter umwandelte. Die W-Imprägnierung ist also ein Ergebnis des durch den Strom erzeugten Sauerstoffkreisprozesses und von dem entgegenwirkenden

Sauerstoffabtransport aus dem Kreisprozeß, im Sinne der Reaktion WO_3-Dampf und/oder $y/2\ e' + y/2\ O^{2-} = y\ e' + y/4\ O_2$-Gas.

Der Verlauf von Eigenleitungsreaktionen

$$Al_2O_3\ (\text{fest}) = |O|^{\cdot\cdot} + 2\ e' + 1/2\ O_2\ (\text{gas})$$

oder

$$Al_2O_3\ (\text{fest}) = |Al|''' + Al^{\cdot\cdot\cdot}$$

konnte nicht bestätigt werden. Die gemessenen Aktivierungsenergien blieben wesentlich unter den geschätzten Aktivierungsenergiewerten (4,5—6 bzw. 3,5—5 eV) der intrinsic- bzw. Volumen-extrinsic-Leitung. Deshalb können diese Leitungsarten bei den untersuchten Proben und in dem gegebenen Temperaturintervall vernachlässigt werden.

Der Durchschlag kommt meistens dann zustande, wenn die Sauerstoffausscheidung aus dem Kreisprozeß den Sauerstoffkreislauf, d. h. den Einbau von Wolfram, nicht in Gleichgewicht bringen kann. In diesem Fall steigert sich der W-Einbau bis zum metallischen Kurzschluß. Wie die Gleichgewichtsstromstärke, steigt auch die Wahrscheinlichkeit des Durchschlags mit der Korrosionschichtdicke des Wolframs, mit der Menge des reaktionsbereiten Sauerstoffs in und an der Fritteschicht sowie mit dem O_2-, H_2O- und CO_2-Partialdruck des Restgases. Sehr wesentlich ist die Abhängigkeit (wahrscheinlich einer Maximumkurve folgend) von der Gasdurchlässigkeit der Sinterschicht.

Mit Hilfe unserer Hypothese ließen sich Elektronenröhrenbetriebserfahrungen, eigene und in der Literatur beschriebene Versuchsergebnisse widerspruchsfrei deuten. Einige Annahmen über die W-Imprägnierung wurden kritisch bewertet.

Die in der Einleitung, im experimentellen Teil und in der Diskussion behandelte zwei Jahrzehnte dauernde Forschungsarbeit wurde von HEGEDŰS [30] ausführlich überblickt, die Ergebnisse über die Elektrothermoanalyse des Al_2O_3 [34—36] von ARATÓ, HEGEDŰS und OLDAL [37] vorgetragen bzw. von ARATÓ [38] zusammengefaßt.

LITERATUR

[1] HERRMANN, G., WAGENER, S.: Die Oxydkathode, Teil I und II. Ambrosius Barth, Leipzig, 1948 und 1950

[2] TROELSTRA, S. A.: Philips' Techn. Rdsch. **12**, 297 (1951)

[3] HEGEDŰS, A. J.: Über die Isolationsfehlern der den Heizkörper von Radioröhren deckenden Al_2O_3-Schicht (vom Isolationsstrom zwischen Heizfaden und Kathode bei den Radioröhren). Forschungsbericht Nr. 8, Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik (TÁKI), Budapest, 1950

[4] MILLNER, T.: Physikalische Ursache der elektrischen Leitung zwischen Heizfaden und Kathode, und die Wege zu ihrer Vermeidung. Forschungsbericht Nr. 10, Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik (TÁKI), Budapest, 1951

[5] HEGEDŰS, A. J.: Die Erhöhung der Wärmedurchschlagsfestigkeit von Al_2O_3-Isolierschichten. Forschungsbericht Nr. 42, Forschungsinstitut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1953
[6] Stupakoff Ceramic Mfg. Div., Stupakoff Laboratories Inc., Latrobe, Pa., USA
[7] HEGEDŰS, A. J., FUKKER, K., DVORSZKY, M.: Magy. Kém. Foly. **59,** 334 (1953)
[8] TUNGSRAM Werksvorschrift HSz 104—66. Qualitätsanforderungen des Al_2O_3 und seine Untersuchung. Budapest 1966.
[9] HEGEDŰS, A. J., MILLNER, T., PUNGOR, E.: Magy. Kém. Foly. **59,** 304 (1953)
[10] HEGEDŰS, A. J.: Herstellung vom Al_2O_3 aus inländischer Tonerde zur Isolierung von Radioröhrenheizkörpern. Forschungsbericht Nr. 11, Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik (TÁKI), Budapest 1951 und SASVÁRI, K., HEGEDŰS, A. J.: Magy. Kém. Foly. **60,** 333 (1954); Naturwiss. **42,** 254 (1955).
[11] HEGEDŰS, A. J., MILLNER, T.: Forschungsbericht Nr. 36, Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik (TÁKI), Budapest 1952; Ung. Patent Nr. 143 648, 1953; Franz. Patent Nr. 1 115 587, 1956; Engl. Patent Nr. 802 731, 1954
[12] MILLNER, T., HEGEDŰS, A. J., TÓBIK, J., HORVÁTH, J., LASCHÓBER, E., CZEILER, A.: Massenerzeugung von Heizkörpern mit aus inländischem Oxid hergestellter Isolierschicht. TUNGSRAM Radioröhrenfabrik, Neuerungsvorschlag Nr. 601/R, Budapest 1958; Werksvorschriften Ke-14 und Ke-27, Budapest 1957
[13] Ung. Patent Nr. 142 508
[14] Ung. Patent Nr. 148 906
[15] HEGEDŰS, A. J., KÜRTHY, J.: Herstellung von hochreinem Al_2O_3. Forschungsbericht Nr. 11945/61, Forschungsinstitut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest 1961; J. prakt. Chem. 4. Reihe **14,** 113 (1961)
[16] MILLNER, T., FUKKER, K., MARTIN, K., DVORSZKY, M.: Forschungsberichte Nr. 1103/57—58, Forschungsinstitut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest 1957—58; Ung. Patent Nr. 148 074, 1959—60
[17] Ung. Patent Nr. 145 321, 1956; Ital. Patent Nr. 575 665, 1954
[18] KATSCHALOWA, L., DUKAI, J.: Építőanyag, **24,** 41 (1972)
[19] WAGNER, R., BRÜNNER, H.: Angew. Chem. **72,** 744 (1960)
[20] LOUDEN, W. C., SCHMIDT, K.: Illum. Eng. **60,** 696 (1965)
[21] KÜRTHY, J., HEGEDŰS, A. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **43,** 195 (1965)
[22] HEGEDŰS, A. J., KÜRTHY, J.: Untersuchung des Kathodennickel-Al_2O_3-Wolframheizkörper-Systems von Elektronenröhren. Forschungsbericht Nr. 11002/62, Forschungsinstitut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1962
[23] HORVÁTH, A., KÜRTHY, J., KEREK, L., HEGEDŰS, A. J.: Magy. Kém. Foly. **72,** 562 (1966)
[24] HEGEDŰS, A. J., KÜRTHY, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **42,** 305 (1964); Forschungsbericht Nr. 11005/63, Institut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1963
[25] HORVÁTH, A., HEGEDŰS, A. J., KEREK, L.: Microchim. Acta **1967,** 431; Forschungsbericht Nr. 11005/64—65, Institut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1965
[26] HEGEDŰS, A. J., HORVÁTH, A., KEREK, L., KÜRTHY, J.: Magy. Kém. Foly. **74,** 218 (1968): Forschungsbericht Nr. 11005/66, Institut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest 1966.
[27] MINTURN, R. E., DATZ, S., TAYLOR, E. H.: J. Appl. Phys. **31,** 876 (1960)
[28] WINTERS, H. F., DENISON, D. R., BILLS, D. F., DONALDSON, E. E.: J. Appl. Phys. **34,** 1810 (1963)
[29] SCHISSEL, P. O., TRULSON, O. C.: J. Chem. Phys. **43,** 737 (1965)
[30] HEGEDŰS, A. J.: Elektrothermoanalyse hochreiner Kunstkorundfritten. Forschungsbericht (mit 444 Literaturzitaten), TUNGSRAM Forschungsinstitut, Budapest, 1971
[31] SCHÄFER, H.: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr, 1962
[32] KAPOSI, O. und Mitarb.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **61,** 349 (1969); Magy. Kém. Foly. **75,** 324 (1969) und **76,** 670 (1970)
[33] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System-Nr. 57, Ni, Teil A/II, Lief. 2, Teil B, Lief. 2 und 3. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1968 und 1966
[34] HEGEDŰS, A. J., ARATÓ, A., OLDAL, E.: Untersuchung des Systems Kathodennickel-Al_2O_3-Wolframheizkörper von Elektronenröhren. Forschungsbericht Nr. 11005/67, Institut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1967
[35] ARATÓ, Á., HEGEDŰS, A. J., OLDAL, E.: Forschungsbericht Nr. 11005/68, *ebenda*, Budapest, 1968

[36] ARATÓ, Á., HEGEDŰS, A. J., OLDAL, E.: Forschungsbericht Nr. 158—301, TUNGSRAM Forschungsinstitut, Budapest, 1969—1970
[37] ARATÓ, Á., HEGEDŰS, A. J., OLDAL, E.: Elektrische Eigenschaften des Aluminiumoxids im System W–Al_2O_3–Ni der Radioröhren. Vortrag am Symposium »75 Jahre TUNGSRAM«, Budapest, 1971
[38] ARATÓ, Á.: Elektrische Leitung in dem auf Wolframoberfläche gesinterten Aluminiumoxid. Dissertation, L. Eötvös-Universität, Budapest, 1972
[39] RUDNICK, N., CARRONA, J. J.: RCA Rev. **22,** 623 (1961)
[40] ESPE, W., KNOLL, M.: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Springer, Berlin 1936 und ESPE, W.: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Band I und II. VEB Deutscher Verlag Wiss., Berlin, 1960
[41] DEGUSSA, Abteilung DEGUSSIT, Frankfurt/Main, BRD.
[42] Dynamit Nobel A G. Werk Feldmühle, Lülsdorf bei Köln, BRD
[43] Norton Comp., Worcester, Mass., USA
[44] KUBALA, H., MÜLLER, K.: Vakuum-Technik **17,** 87 (1968)
[45] VonWARTENBERG, H., PROPHET, E.: Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **38,** 849 (1932)
[46] HENSLER, J. R., HENRY, A. C.: J. Am. Ceram. Soc. **36,** 76 (1953)
[47] HELDT, K., HAASE, G.: Z. angew. Physik **6,** 157 (1954)
[48] BÁRTA, R., BARTUSKA, M., HLAVÁC, J., PROCHÁZKA, S.: Silikáty **1,** 77 (1957)
[49] TUCKER, R. N., GIBBS, P.: Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II **2,** 106, 300, 371 (1957); J. Appl. Phys. **29,** 1375 (1958)
[50] KINGERY, W. D. u. Mitarb.: J. Chem. Phys. **33,** 480, 905 (1960); **37,** 957 (1962); J. Appl. Phys. **32,** 556 (1961); J. Am. Ceram. Soc. **44,** 459 (1961); **46,** 133 (1963)
[51] SCHWAB, G. M., BEER, A., FOITZIK, J.: Z. Angew. Phys. **14,** 763 (1962)
[52] PETERS, D. W. u. Mitarb.: J. Chem. Phys. **42,** 2345 (1965); J. Phys. Chem. Solids, **27,** 1560 (1966)
[53] HAUFFE, K., HOEFFGEN, D.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **74,** 537, 639 (1970)
[54] MILLS, J. J.: J. Phys. Chem. Solids, **31,** 2577 (1970)
[55] ÖZKAN, O. T., MOULSON, A. J.: J. Phys. D (Appl. Phys.) **3,** 983 (1970)
[56] ANDREJEWA, L. P., ORESCHKIN, P. T.: Isw. Wys. Fis. **1970**/3, 57
[57] MITOFF, S. P.: J. Chem. Phys. **41,** 2561 (1964)
[58] MOULSON, A. J., POPPER, P.: Proc. Brit. Ceram. Soc. **1968**/10, 41
[59] BROOK, R. J., YEE, J., KRÖGER, F. A.: J. Am. Ceram. Soc. **54,** 444 (1971)
[60] MILLNER, T., HORACSEK, O.: Messung des dielektrischen Verlustes von Aluminiumoxiden. Forschungsbericht Nr. 1103/59—61, Forschungsinstitut für Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Budapest, 1959—61
[61] OEHME, F.: Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1962
[62] NAGY, S. B.: Dielektrometrie. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970
[63] VonWARTENBERG, H., MOEHL, H.: Z. phys. Chem. **128,** 439 (1927)
[64] PODSZUS, E.: Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **39,** 75 (1933)
[65] RYSCHKEWITSCH, E.: Oxydkeramik. Springer, Berlin 1948; Oxide ceramics. Academic Press, New York—London, 1960
[66] ARIZUMI, T., TANI, SH: J. Phys. Soc. Japan **5,** 442 (1950)
[67] MIYAZAWA, H., OKADA, J.: J. Phys. Soc. Japan **6,** 55 (1951)
[68] METSON, G. H., RICKARD, E. F., HEWLETT, F. M.: Proc. Instr. Electr. Eng., Part B **102,** 678 (1955)
[69] KOJKOW, S. N., ZIKIN, A. N.: Zhurn. Techn. Fis. **26,** 2249 (1956)
[70] VEITH, K., KALLWEIT, H.: Telefunken-Röhre **36,** 136 (1959)
[71] JACCODINE, R. J.: J. Electrochem. Soc. **106,** 530 (1959); **107,** 62 (1960)
[72] CHAMPION, J. A.: Brit. J. Appl. Phys. **15,** 633 (1964)
[73] CHAMPION, J. A.: Proc. Brit. Ceram. Soc. **10,** 51 (1968)
[74] HARROP, P. J., CREAMER, R. H.: Brit. J. Appl. Phys. **14,** 335 (1963)
[75] HARROP, P. J.: Brit. J. Appl. Phys. **16,** 729 (1965)
[76] JONES, T. P.: J. Am. Ceram. Soc. **52,** 331 (1969)
[77] KINGERY, W. D.: Kinetics of High-Temperature Processes, Wiley, New York—London 1959, p. 196.
[78] SCHMALZRIED, H.: Z. phys. Chem., Neue Folge **38,** 87 (1963)
[79] BINNS, D. B., GEORGE, W., POPPER, P.: Proc. Brit. Ceram. Soc. **10,** 31 (1968)
[80] SCHMALZRIED, H.: Chemie des festen Zustandes. Festkörperreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1971
[81] YAMAMOTO, H., WARAYA, T., ITO, SH.: J. Ceram. Assoc. Japan **61,** 419 (1953)
[82] RODENHUIS, K., SANTING, H., VanTOL, J. H. M.: Phillips' Techn. Rdsch. **18,** 141 (1956—57)

[83] Busnikow, G. I.: Radiotechn. i Elektronika **10,** 1915 (1965)
[84] Gentry, C. H. R., Newson, D., Oldfield, R. C.: Proc. IEE **112,** 1501 (1965)
[85] The Collected Works of Irving Langmuir, Band II. Pergamon Press, Oxford 1960, p. 272.
[86] Agte, C., Vacek, J.: Wolfram und Molybdän. Akademie-Verlag, Berlin, 1959
[87] VonWartenberg, H.: Z. anorg. allg. Chem. **269,** 76 (1952)
[88] Drowart, J., DeMaria, G., Burns, R. P., Inghram, M. G.: J. Chem. Phys. **30,** 318 (1959); **32,** 1366 (1960)
[89] Juillet, F. und Mitarb.: C.-R. hebd. Séances Acad. Sci. France **248,** 555 (1959); **249,** 1356, 1895, 2549 (1959); Angew. Chem. **72,** 595 (1960); Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, 1960, p. 525.
[90] Malissa, H.: Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Springer, Wien—New York, 1966
[91] Hartmann, W.: Z. Physik **102,** 709 (1936)
[92] Hauffe, K.: Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1966
[93] Suchet, J. P.: Chemical Physics of Semiconductors. D. van Nostrand, London, 1965
[94] Szabó, Z., Kalló, D.: Kontaktkatalyse. Akadémiai Kiadó, Budapest 1966
[95] Pfeil, W.: Z. phys. Chem. **243,** 52 (1970)
[96] Pscheidl, H., Witzmann, H.: Z. phys. Chem. **240,** 151 (1969)
[97] Ung. Patent Nr. 106 268, 1933; USA Patent Nr. 2 012 825, 1935
[98] Millner, T., Túry, P.: Wolframherstellung. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1944
[99] Millner, T.: Acta Techn. Hung. **17,** 67, 289 (1967)
[100] Schilling, W., Paschedag, H.: Techn.-Wiss. Abhandl. Osram **8,** 167 (1963)
[101] Neugebauer, J.: Die Rolle des aus dem Gasraum aufnehmbaren Sauerstoffs beim Glühen von Wolframdrähten und -spiralen. Internbericht, TUNGSRAM, Budapest, 1957
[102] Oldal, E., Simon, T.: Kristallgrößeverteilung in dünnen rekristallisierten Wolframfäden und ihre Abhängigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre. Vortrag am Symposium »75 Jahre TUNGSRAM«, Budapest, 1971
[103] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System-Nr. 35, Al, Teil B, Lief. 1. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1933, Nachdruck 1963
[104] Goldbach, J.: Untersuchungen zur thermischen Emission von Aluminiumoxid. Dissertation, Freie Univ. Berlin, 1959
[105] Metson, G. H.: On the Electrical Life of an Oxide-Cathode Receiving Tube. Advances in Electronics and Electron Physics, Band 8, 1956, pp. 432—439.
[106] Hegedűs, A. J.: Mikrochim. Acta **1971,** 40
[107] Hegedűs, A. J.: Bericht über meine Forschungsarbeit vom 7.9.67—2.9.68 an der Abteilung für angewandte physikalische Chemie des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Göttingen. Forschungsbericht Nr. 158—701/69, TUNGSGAM Forschungsinstitut, Budapest, 1969
[108] Cap, F.: Einführung in die Plasmaphysik, Band I. Akademie-Verlag, Berlin, 1970
[109] Spenke, E.: Elektronische Halbleiter. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1965
[110] Jean-Louis, F.: Métaux **43,** 446 (1968)
[111] Robertson, W. M., Chang, R.: Mat. Sci. Res. **3,** 49 (1966)
[112] Robertson, W. M., Ekstrom, F. E.: Mat. Sci. Res. **4,** 273 (1969)
[113] Schalabutow, J. K., Smirnow, A. A.: Nautschn.-Techn. Inform., Bjull. M. P. I. im. M. I. Kalinina **1958**/5, 48
[114] Schalabutow, J. K., Masalowa, T. G.: Trudy LPI, Radioelektronika **1965**/255, 107
[115] Alekseew, J. A., Stulowa, T. M., Schalabutow, J. K.: Fis. Techn. Poluprovodov **2,** 341 (1968)
[116] Gallup, J.: J. Am. Ceram. Soc. **18,** 144 (1935)
[117] Kofstad, P.: High-Temperature Oxidation of Metals. Wiley, New York—London—Sidney, 1966, p. 255.
[118] Kubaschewski, O., Evans, E. Ll., Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford, 1967
[119] Neugebauer, J.: Privatmitteilung, Budapest, 1972
[120] Schäfer, H., Grofe, Th., Trenkel, M.: J. Solid State Chem. **8,** 14 (1973)

András J. Hegedűs
Ágnes Arató
} 1340 Budapest, Ungarn.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 433—437 (1974)

POTENTIOMETRIC EDTA TITRATION OF MOLYBDENUM

R. CHRISTOVA and D. NONOVA

(Department of Analytical Chemistry, The University of Sofia, Bulgaria)

Received March 22, 1973

In revised form October 1, 1973

On the basis of theoretical considerations as well as experimentally, the interference of sulphate ions in the potentiometric titration of EDTA with $FeCl_3$ solutions was confirmed. Thus, the method suggested by NONOVA for complexometric back-titration of molybdenum was improved, in replacing hydrazine sulphate by hydrazine hydrochloride for the reduction of Mo(VI).

The method can be used for Mo quantities within 1 to several tenth of milligrammes. The standard deviation is 0.04 mg. The method is applicable in the presence of Al(III), W(VI) and divalent metal ions.

The visual end-point detection in the well-known back-titration method of LASSNER and SCHARF [1] was replaced by NONOVA [2] in the potentiometric determination of the end point of the reaction. Potentiometrically, EDTA is titrated with a 0.05 *M* $FeCl_3$ solution at pH 2 using bright platinum as an indicator electrode and a calomel reference electrode. We have determined lower concentrations by titration with a 0.01 *M* $FeCl_3$ solution. In this case a less steep slope of the mV/ml curve was obtained (Fig. 1) and the inflection point of titration curve could not be obtained exactly. Thus, the results obtained for molybdenum showed a constant negative error of a few relative per cents.

The infavourable shape of the potentiometric curve is not due to the lower titrant concentration since when EDTA solution adjusted to pH 2 (using a monochloracetate buffer) is titrated with $FeCl_3$ of the same concentration a marked potentional jump is observable (Fig. 2). It is much more probable, when titrating with a dilute standard solution, that the reagents present have the stronger influence.

We assumed that the slower potential increase near the end point must be associated with the presence of sulphate ions introduced with hydrazine sulphate to reduce Mo(VI), and Fe(III)-sulphate complexes being formed. In order to check this assumption, we looked at the effect of the sulphate ions upon the potentional of the system, performing the calculations on the basis of the complex formation constants. The potential value measured during the titration of the excess of EDTA depends on the concentration of the hydrated Fe(III)-ions in the solution. Before the equivalent point the concentration of Fe(III)-ions is not significant for the potential. At the equivalent point the

*p*Fe value in absence of sulphate ions can be calculated by the following equation

$$p\mathrm{Fe} = -1/2 \log \mathrm{C}^{\circ}_{\mathrm{EDTA}} + 1/2 \log \mathrm{K}_{\mathrm{FeY}} - 1/2 \log \alpha_{\mathrm{Y(H)}}$$

where $\mathrm{C}^{\circ}_{\mathrm{EDTA}}$ denotes the concentration of EDTA before the titration (10^{-3} *M*), $\mathrm{K}_{\mathrm{FeY}}$ is the stability constant of the Fe(III)-EDTA complex ($10^{25.1}$) [4], $\alpha_{\mathrm{Y(H)}}$ is the side reaction coefficient for EDTA at pH 2 = $10^{13.5}$ [4].

In the presence of sulphate, calculations are made according to an analogous formula [5]

$$p\mathrm{Fe} = -1/2 \log {}^{\circ}\mathrm{C}_{\mathrm{EDTA}} + 1/2 \log \mathrm{K}_{\mathrm{FeY}} - 1/2 \log \alpha_{\mathrm{Y(H)}} + \log \alpha_{\mathrm{Fe}(\mathrm{SO}_4^{2-})}$$

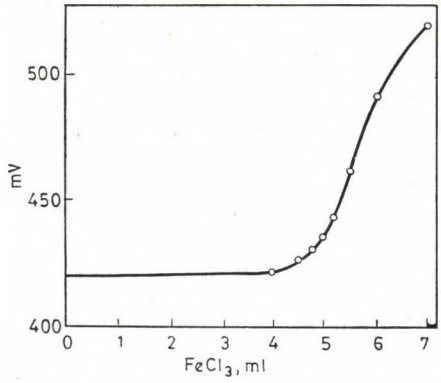


Fig. 1. Potentiometric curve of titrating EDTA with 0.01 *M* $FeCl_3$ at pH 2 in the presence of 0.05 *M* hydrazine sulphate

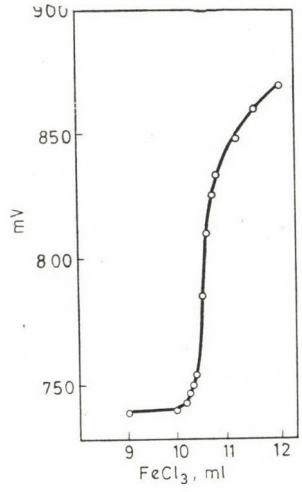


Fig. 2. Potentiometric curve of titrating EDTA with 0.01 *M* $FeCl_3$ at pH 2

where $\alpha_{Fe(SO_4^{2-})}$ signifies the sede reaction coefficient taking into account the formation of Fe(III)-sulphato complexes ($10^{1.7}$) at a 0.05 *M* concentration of sulphate [3].

The concentration of Fe(III) after the equivalent point is calculated taking into account the dilution. In the presence of sulphate the concentrations can be calculated by employing the following equation

$$pFe = pC_{Fe} + \log \alpha_{Fe(SO_4^{2-})}$$

where C_{Fe} is the concentration of the added Fe(III) excess.

The calculated values for the Fe(III) equilibrium concentrations are presented in Table I.

Table I

Excess of 0.01 *M* $FeCl_3$, ml	*p*Fe	
	In the absence of SO_4^{2-}	In the precence of SO_4^{2-}
0	7,3	8.2
0,1	5.0	6.7
0.2	4.7	6.4
0.3	4.5	6.2
0.5	4.3	6.0

It is evident from the obtained results that the sulphate causes a decrease in the equilibrium concentration of Fe(III) at the equivalent point from $10^{-7.3}$ *M* to $10^{-8.2}$ *M*. The latter concentration is below the sensitivity of the indicator electrode that we use and it does not show a sudden change in the Fe(III) concentration when it rises from $10^{-8.2}$ to $10^{-6.7}$ *M*.

The experimental data for Mv/ml agree with calculated ones for the equilibrium concentration of Fe(III)-ions both in the absence and in the presence of sulphate. These results indicate that to have a precise potentiometric evaluation of the equivalent point, one must carry out the back-titration of molybdenum in the absence of sulphate ions. This requires that hydrazine sulphate used in the method of LASSNER as a reducing agent be replaced by hydrazine hydrochloride, whereas sulphuric acid by hydrochloric acid. Even in the presence of chloride ions, one part of the Fe(III)-ions is complexed, though undoubtedly complex formation with chloride ions is of a much smaller degree than that with sulphate ions.

We tested this modification experimentally under the following conditions: an excess of a standard EDTA solution and 0.6 g hydrazine hydrochloride are introduced into the solution containing molybdenum. It is heated and boiled for 5 min, cooled and neutralized with 1 *M* NaOH. Then 10 ml monochloracetate buffer, pH 2, is added (1 *M* monochloracetic acid and

diluted NaOH are mixed by pH meter control). The solution is diluted to about 80 ml, the couple of electrodes is inserted and the excess of EDTA is titrated with 0.01 *M* $FeCl_3$. Near the end point the titrant is added in 0.05 ml increments.

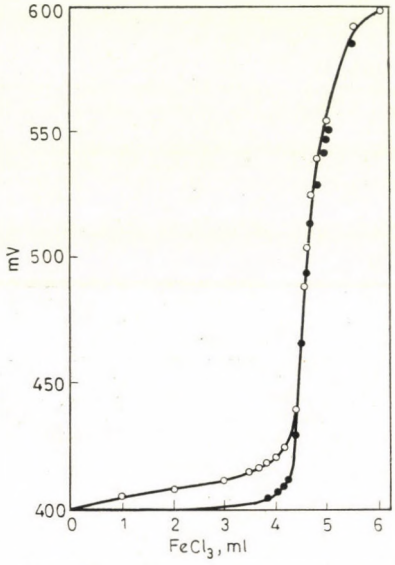


Fig. 3. Potentiometric curves of titrating EDTA with 0.01 *M* $FeCl_3$ at pH 2 after reduction of Mo(VI) with hydrazine hydrochloride (two repeated titrations)

The concentration of the employed solutions was established by the following methods: the standard molybdenum solution — gravimetrically with oxine, EDTA solution — with electrolytic copper, the standard $FeCl_3$ solution — gravimetrically as Fe_2O_3 and potentiometrically by titration with EDTA at pH 2. The measurement of E was performed with a Titrier-automat AT-2 pH meter. The potentiometric curves thus obtained are shown in Fig. 3. It is evident that there is an interval within which the potential of the system has a sharply pronounced 'jump'. Special care was taken to establish exactly which point ought to be accepted as the end point of the titration. From the calculation presented above *it is* evident that the concentration of Fe(III) in the solution changes abruptly when the next added portion of Fe(III) represents an excess. The first sharp increase of E will occur at this point and this should be accepted as the end point of the titration.

We titrated repeatedly exactly known quantities of molybdenum (1.03 mg). The first sharply pronounced E-increase occurs at a volume of 3.10 ml $FeCl_3$, but the maximum of the $\Delta E/\Delta V$ curve corresponds to a volume of 3.20 ml. Similar experiments were performed with various quantities of

molybdenum. In all cases the volume read at the first sharp increase corresponds well with the quantity of molybdenum taken (Table II).

Table II

Mo, mg	Volume of $FeCl_3$ at the first jump of E		Mo, mg calculated	Volume of $FeCl_3$ at the maximum of the curve $\Delta E/\Delta V$		Mo, mg calculated
1.03	3.10	3.13		3.20	3.23	
	3.10	3.10	1.04	3.20	3.20	0.95
4.11	6.10	6.15		6.20	6.25	
	6.10	6.00	4.10	6.22	6.13	3.98

In the calculation with volumes corresponding to the maximum of the differential curve, lower results were systematically obtained.

A very good reproducibility of the results is observed, even by titration with a 0.005 *M* $FeCl_3$ solution. Results obtained at determination molybdenum in quantities from 1 to 20 mg are summarized in Table III.

Table III

Molybdenum, mg				
Taken	Determined		Mean	Difference, mg
10.28	10.34	10.25	10.29	+0.01
6.17	6.17	6.20	6.19	+0.02
4.11	4.13	4.13		
	4.04		4.08	−0.03
1.03	1.04	1.04		
	1.00	1.04	1.03	0

In the determination of molybdenum by the proposed method Al(III), W(VI) and the divalent metal ions do not interfere.

REFERENCES

[1] Lassner, E., Scharf, R.: Z. anal. Chem., **167,** 114 (1959); **168,** 429 (1959)
[2] Nonova, D., Gescheva, M.: Annuaire de l'Université de Sofia "Kl. Ochridski", **64,** 213 (1969/1970)
[3] Ringbom, A.: Complexation in Analytical Chemistry. New York—London: Intersc. Publ. 1963
[4] Schwarzenbach, G., Flaschka, H.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke 1965
[5] Ringbom, A., Still, E.: Anal. Chim. Acta, **59,** 143 (1972)

R. Christova
D. Nonova
Department of Analytical Chemistry, The University of Sofia, Bulgaria.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 439—441 (1974)

SEPARATION OF OPTICAL ISOMERS USING ION EXCHANGERS, I

SEPARATION OF THE D- AND L-FORM OF TREO-1-(*p*-NITROPHENYL)-2-AMINO PROPANEDIOL-1,3 BY MEANS OF PARTITION CHROMATOGRAPHY

J. GAÁL and J. INCZÉDY

(University of Chemical Engineering, Institute of Analytical Chemistry, Veszprém)

Received August 17, 1973

A method has been developed for the chromatographic separation of the optically active D- and L-form of treo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino propanediol-1,3, using a D-tartarate-form anion exchange column and ehtylacetate as an eluent.

Since in the chemical and physical properties of the optical isomers there are not differences, their separation can be performed mainly through the formation of their diastereomers. The diastereomer salts formed by the reaction of a racemic acid ($\pm$ A) and of an optically activ base ($+$B) differ from each other more pronouncedly. After the separations the optical isomers can be recovered by splitting the individual diastereomer salts [1].

For the separation of the diastereomer salt pairs a number of chromatographic methods are known [2—5]. There is also an other way for separation, in which the separation is carried out by means of a chromatographic column loaded with an optically active compound. In this case there is no need for the preliminary formation of a diastereomer. By means of the mentioned method the separation of the optical isomers of amino acids and their derivatives [6, 7] etc. could be achieved.

In the last decades there have appeared some publications on the successfull separation of optically active isomers of various acids using resins with optically active functional groups. In this procedure the separation can be assumed also as a partition chromatographic separation, where the stationary phase is a gel, while the mobile an organic solvent or solvent mixture, and the differences in the interactions of the optically active functional group of the carrier and of the isomers play the main role [8, 9].

Similar principle was used to separate the optically active D- and L-isomers of treo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino-propanediol-1,3, D- and L-forms of AD, but conventional anion exchange resin column loaded with D-tartarate ions was used.

For the elution of the optical isomers first pure methanol was used as an eluent. To improve the efficiency of the separations carbon tetrachloride was added to the eluent. It was found that by the addition of carbon tetrachloride the separation efficiency was only slightly increased, since by increasing the

carbon tetrachloride content the swelling *i.e.* the operation of the resin was reduced considerably. Therefore ethylacetate of much better solvation properties, was chosen, and found as a suitable eluent.

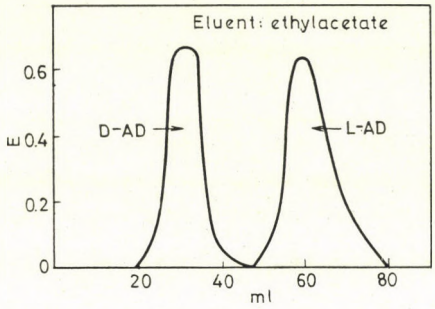


Fig. 1. The separation of the two optically active forms of the racemic mixture of AD using ethylacetate as an eluent. Ion exchange column. Dowex 1 × 8 (50—100 mesh) 0.7 × 67 cm. Flow rate 25 ml/h.

Using ethylacetate, the separation of the optical isomers can be carried out quantitatively as can be seen in Fig. 1.

Experimental

Reagents. D- and L-treo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino-propanediol-1,3 of analytical grade (EGYT, Hungary). The specific optical rotations $[\alpha]_D^{20}$ were determined and found to be $+23.8° \pm 0.5°$, and $-24.2° \pm 0.5°$, respectively.

D-tartaric acid a.g. $[\alpha]_D^{20} = +10.8° \pm 0.5°$.

Ion exchange resin. Dowex 1 × 8 strong basic ion exchanger (Dow Chemical, USA), 50—100 mesh.

Instruments. For the elution experiments Fractomat Y-3 (Hako, GBR) fraction collector, and for the spectrophotometric measurements Spektromom 201 (MOM, Hungary) spectrophotometer were used.

Separation and determination of the optical isomers

About 20 g of ion exchange resin was extracted in a Soxleth extractor using methanol as a solvent, to extract the soluble contaminants of the resin, which interfere with the spectrophotometric determinations. The extracted resin was treated with water, hydrochloric acid and sodium hydroxyde solution in the usual way and transformed to the D-tartarate form using a 50% tartaric acid solution [10]. The washing was made first with water to remove the excess of tartaric acid, then with methanol to displace the main part of the water content of the resin. From the pretreated resin a column of 7 mm diameter and 67 cm length was prepared. (The column size was chosen after preliminary experiments.)

For the separation 0.5 ml of the 10^{-3} *M* racem AD solution was applied at the top of the column, and eluted with the eluent. As eluent pure methanol, methanol carbon tetrachloride mixtures, and ethyl acetate were used. The flow rate of the eluent was 25 ml/hour at room temperature. The effluent was collected in 4-ml fractions in a fraction collector, and the optical densities of the fractions after dilution to 10 ml, were measured at 275 nm, on a spectrophotometer. [11]

As the pure D- and L-forms of the AD investigated were also available, the position and area of the peaks were cheked also by elution experiments using the D- and the L-form separately.

From the areas of the peaks the efficiencies of the separations were calculated using the intersection of the curves, and the separation efficiency was 94% when methanol, 96% when 5 vol% carbon tetrachloride containing methanol, 97% when 10 vol% carbon tetrachloride containing methanol, and practically 100% when ethylacetate was used as an eluent.

*

The authors express their thanks to Mr. L. PALLOS (EGYT, Budapest) for making the pure optical isomer samples available.

REFERENCES

[1] WILLIAMS, F. T.: J. Chem. Educ. **39,** 211 (1962)
[2] SATO, AKABOU: Bull. Chem. Soc. Japan **39,** (4) 856 (1966)
[3] KREBS, H., SCHUMACKER, W.: Z. anorg. allgem. Chem. **344,** 187 (1966)
[4] KREBS, H., RASCHE, R.: Z. anorg. allgem. Chem. **276,** 236 (1954)
[5] PŘEZ, K. A.: J. Biol. Chem. **77,** 207 (1954)
[6] KREBS, H., WAGNER, J. A., DIEWALD, J.: Chem. Ber. **89,** 1875 (1956)
[7] KREBS, H., DIEWALD, J., WAGNER, J. A.: Angew. Chem. **67,** 705 (1955)
[8] MANECKE, G., LAMER, W.: Naturwissenschaften **54,** 140 (1967)
[9] MANECKE, G., LAMER, W.: Naturwissenschaften **54,** 647 (1967)
[10] INCZÉDY, J.: Analytical Applications of Ion Exchangers. Pergamon Press, Oxford, 1966
[11] LÁNG, L., VIZESY, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **4,** 1 (1954)

János INCZÉDY
Judit GAÁL
8201 Veszprém, Schönherz Z. u. 10. Hungary.

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 443—453 (1974)

PHASE ANALYSIS OF RED MUD BY INFRARED SPECTROPHOTOMETRY

K. JÓNÁS, K. SOLYMÁR and M. ORBÁN

(Department of General and Inorganic Chemistry, University of Chemical Engineering at Veszprém and Research Institute for Non-Ferrous Metals, Budapest)

Received October 16, 1972

The infrared spectrophotometric method suggested earlier by the authors for the quantitative phase analysis of bauxite is applied for the phase analysis of red mud. By the use of a calibration curve made from mixtures of bauxite and red mud of known composition the amount of undissolved boehmite can be obtained. The same method is used for the determination of kaolinite in desilicated slurries as well as hydrargillite formed by hydrolysis in the red mud. The cancrinite content of red mud is determined by the use of the 1105 and 625 cm^{-1} infrared bands. In this case the calibration curve is constructed by mixtures of 'sodalite-type' and 'cancrinite-type' red muds. The possibilities of assaying the goethite and alumo-goethite content of red muds is also discussed.

The phases constituting red mud can be classified as follows:

1. Minerals originating from bauxite, such as undissolved aluminium oxide minerals (boehmite, diaspore), iron minerals (hematite, goethite, lepidocrocite, limonite), and unchanged accompanying minerals (rutile, anathase, pyrite, calcite, dolomite, etc.).

2. New phases formed in the Bayer process, such as sodium aluminium hydrosilicates (sodalite, cancrinite), hydrargillite formed at the hydrolysis, sodium-, calcium- or magnesium titanates formed at the partial leaching of anathase, calcium and magnesium silicates formed from calcite and dolomite, etc. During the caustification of red mud in the Bayer process calcium aluminium silicates are also formed from sodium aluminium silicates, and these can also be found in the red mud.

The above components are identified, and, according to the requirements and possibilities, determined quantitatively by means of X-ray diffraction [1, 2, 3] and derivatography [4, 5]. Relatively few papers can be found on the application of infrared spectrophotometry in this field.

One of our previous papers [6] concerned with the quantitative phase analysis of bauxites by infrared spectrophotometry. This method can be applied for the determination of hydrargillite, boehmite and kaolinite. Diaspore and the iron minerals cannot be analysed in bauxite on the basis of their infrared spectra, because their absorptions are generally weak and usually appear in spectral ranges where the other components have strong absorption bands too.

In the paper of WHITE [7] an infrared spectrophotometric method is given for the determination of the reactive silicic acid in bauxites.

Our method elaborated for the phase analysis of bauxite has been improved and applied for the analysis of red mud, too. This improved method is suitable for the determination of undissolved kaolinite in desilicated slurries, and unleached boehmite or hydrargillite formed by hydrolysis in the red mud.

The composition and structure of sodium aluminium silicates formed at the leaching of bauxite were investigated by WEFERS [8] studying minerals prepared from synthetic mixtures. The system investigated consisted of Na_2O, SiO_2, Al_2O_3 and H_2O components; carbonates and sulfates were absent. According to the investigations three types of silicates are formed in these cases, their relative amounts depending on the actual conditions of preparation. The components are:

I. Sodalite (T_d^4 — P 43n) $a_0 = 8.88 - 8.90$ Å
$Na_2[Na_{6.1}Al_{6.1}Si_{5.9}O_{24}](OH)_2 \cdot 2\,H_2O$

II. Nozeane (T_d^1 — P 43m) $a_0 = 9.01 - 9.03$ Å
$Na_{0.5}[Na_{6.6}Al_{6.6}Si_{5.4}O_{24}](OH)_{0.5} \cdot 4\,H_2O$

III. Hauyne (T_d^4 — P 43n) $a_0 = 9.11 - 9.13$ Å
$[Na_{6.9}Al_{6.9}Si_{5.1}O_{24}] \cdot 3\,H_2O$

It is apparent that in the lattices of the minerals belonging to the sodalite series Si atoms are, in part, replaced by (Al + Na) atoms, thus these contain more aluminium and sodium than would follow from the theoretical Al/Si ratio. Excess aluminium in similar amounts was also found by SOLYMÁR [9] in the sodalite minerals of the red mud prepared under industrial conditions. The author makes no distinction between the individual members of the sodalite series, treating them jointly as sodalite. At the same time it is stated that in the lattice of cancrinite the Al/Si ratio is in agreement with the stoichiometric composition. Consequently, the formation of cancrinite is advantageous, since it causes lower aluminium and alkali losses in the leaching of bauxite. This is, incidently, advantageous in other respects too (for instance, the specific surface area of cancrinite is lower than that of the sodalite, thus its sedimentation properties are also better). SOLYMÁR also determined quantitatively the sodalite-cancrinite ratio in industrial red mud using X-ray diffraction, and the data were used for predicting aluminium losses.

The structures of these silicates were studied in detail by LEITEIZEN *et al.*, and by TSEKHOVOLSKAYA and NIKOLAEVA [10, 11]. These investigations were also carried out on synthetic minerals, but the systems contained in certain cases carbonates and sulfates too. It was found that in the presence of carbonate and sulfate ions always nozeane or cancrinite, or in some cases

minerals having intermediate structure between the two, were formed. The above-cited Russian authors published a wealth of data on the X-ray and infrared spectra of these minerals.

Since the qualitative and quantitative determination of the sodium aluminium silicates formed during the leaching of the bauxite is of great technological importance as regards the aluminium and alkali losses and the other red mud properties (filtration, sedimentation, washing, hydrolysis), methods were investigated for the determination of these minerals also by infrared spectrophotometry.

Experimental

Infrared spectra were recorded on a Zeiss UR 10 spectrophotometer, in KBr disc, without compensation. The discs were prepared by successive dilution. The final mixtures contained 2 mg sample in 800 mg KBr. The composition of the standard bauxite and red mud samples, used for the calibration, was determined by the complex evaluation of chemical analysis, X-ray diffraction and derivatographic data [1—5]. The X-ray diffractograms were taken by a Müller Mikro 111-type X-ray generator and a Phillips goniometer, whereas the derivatograms were recorded on a MOM Paulik—Paulik—Erdey-type derivatograph.

Results and discussion

The determination of boehmite, kaolinite and hydrargillite in the red mud

As regards the quantitative phase analysis of bauxites by infrared methods we found earlier that synthetic minerals or mixtures prepared from pure concretions cannot be used for the construction of calibration curves, since the intensity (extinction coefficient) of the infrared bands of these may considerably differ from those of the minerals found in bauxite. Therefore, the calibration was always accomplished with standard bauxite samples of known phase composition, originating from the same or similar area as the sample to be analysed.

Taking into consideration the above principles in the case of the analysis of the red mud too, the calibration curves were constructed on the basis of mixtures, containing standard bauxite and red mud (originating from the industrial processing of the standard bauxite).

The phase analysis of the bauxite and red mud used for the calibration was carried out by the usual chemical, X-ray diffraction and derivatographic methods, and the composition of the mixtures was calculated from the mixing ratios.

The amount of the undissolved boehmite and that of the hydrargillite formed by hydrolysis in the red mud, as well as the kaolinite content of the desilicated slurries is — in the case of a normal operation — only a few per cent. Thus from that point of view it is important to detect these minerals even at low concentrations.

In Fig. 1 the spectra of the first members of the mixture series are presented in order to illustrate the detection limit of these minerals in the infrared spectrum. The phase compositions of the standard bauxite and red mud, and those of the mixtures represented in Fig. 1 are given in Table I. The serial numbers of the samples in the Table are the same as those of the spectra in Fig. 1.

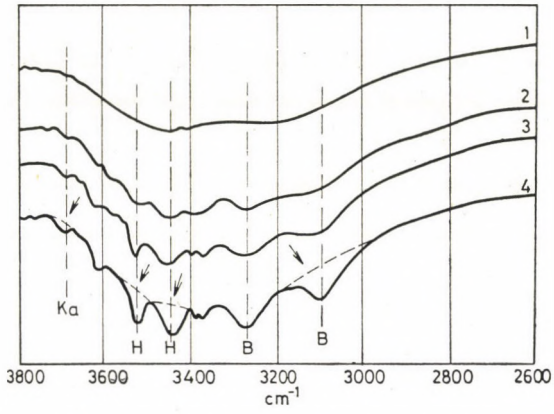


Fig. 1. Infrared spectra of red mud and red mud-bauxite mixtures. B: boehmite; H: hydrargillite; Ka: kaolinite. (Spectrum number corresponds to the sample number in Table I)

It can be seen from Fig. 1 that on the basis of the infrared spectra the above mentioned minerals can be detected already in very low concentrations. The detection of boehmite can be based on any of its two O—H stretching vibration bands (3100 and 3300 cm^{-1}). It appears however that the latter one is more suitable for the detection of low amounts of boehmite (*cf.* spectrum 2 in Fig. 1). In spite of this, rather the 3100 cm^{-1} band is recommended for quantitative analysis, because the intensity of the 3300 cm^{-1} band is influenced by the amount of hydrargillite simultaneously present. The calibration

Table I

Phase composition of the red mud, bauxite, and red mud–bauxite mixtures

N°	Sample	Al_2O_3 w% in			Fe_2O_3 w% in	
		kaolinite	hydrargillite	boehmite	goethite	hematite
	Industrial standard bauxite	4.50	15.0	26.9	4.00	19.0
1	Industrial standard red mud	—	—	0.20	7.00	44.0
2	Mixture *a*	0.21	0.71	1.47	6.85	42.8
3	Mixture *b*	0.41	1.36	2.63	6.73	41.7
4	Mixture *c*	0.75	2.50	4.66	6.50	39.8

curve based on the 3100 cm^{-1} band is shown in Fig. 2. (The band intensities were measured using a base line correction, as indicated in Fig. 1). On the basis of this curve the amount of undissolved boehmite was determined in red muds prepared by experimental (laboratory) leaching of bauxites originating from Halimba and Iszka. The results of infrared analyses are in a good agreement with the X-ray diffraction data (see Table II).

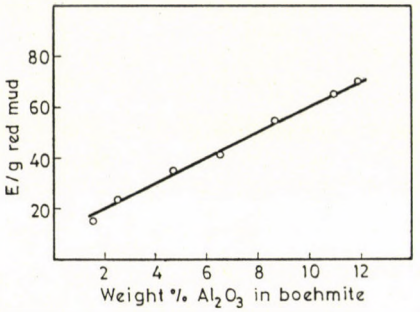


Fig. 2. Calibration curve for the determination of undissolved boehmite in red mud by the 3100 cm^{-1} infrared band

We characterized the microstructure of the white minerals (boehmite, kaolinite and hydrargillite) in bauxites by the specific absorption coefficient, ε [6]. This is, in fact, a quantity characteristic of the absolute intensity of the infrared absorption band of the given mineral, and depends on the grain size and crystalline state of the mineral. This value was measured and calculated for the white minerals of a number of bauxites originating from Hungarian and foreign occurences. The results of these investigations will be discussed in a subsequent paper. We mention here, however, that by measuring the specific absorption in the original bauxite and in the red mud it can be decided whether the structure of boehmite (grain size, crystalline state) varied during the leaching process with respect to the original one. These investigations were

Table II

Determination of undissolved boehmite in red mud by X-ray and by infrared methods

Sample	Al_2O_3 w% in undissolved boehmite	
	X-ray diffr.	Infrared
Red mud of bauxite from Iszka	11.0	10.8
Red mud of bauxite from Halimba (I)	11.5	10.5
Red mud of bauxite from Halimba (II)	4.70	4.50

carried out on several red mud samples arising from industrial and laboratory leachings.

These measurements indicate that the specific absorption of boehmite hardly changes, if at all, during the leaching, *i.e.* boehmite is transferred into the red mud in its original state, and does not suffer such changes as *e.g.* hydrothermal recrystallization.

Consequently, a calibration curve constructed on the basis of mixtures of a given red mud with a standard bauxite can be applied to the analysis of any red mud formed in the processing of such bauxites, which have similar crystalline state as that one used for the calibration. Minor variations in the technology of leaching, just for the above reason, do not influence the boehmite calibration curve.

The quantitative determination of kaolinite can be based on the 3700 cm^{-1} O—H stretching band. The other characteristic band (917 cm^{-1}), which is suitable for quantitative analysis in the case of bauxite, is now disturbed by the strong absorption of sodalite or cancrinite.

The quantitative determination of hydrargillite can be carried out on the basis of the 3455 cm^{-1} or the 3530 cm^{-1} O—H stretching bands [6]. The calibration curves can be constructed with the same mixtures as used for the boehmite calibration.

In view of the Hungarian alumina production this is only of theoretical importance, since we did not find undissolved kaolinite in any of the analysed desilicated slurries, and the amount of hydrargillite formed by hydrolysis in the red mud is also very small.

The sensitivities of the different methods attained by the apparatus used in these analyses are compared in Table III.

It can be seen from the data that the sensitivity of the infrared spectrophotometric method is generally the same as that of the other two methods. However, the infrared spectrum is particularly suitable for the detection of small kaolinite amounts, even if it is present in a poorly crystallized form and the X-ray diffraction method fails to detect it. The relative rapidity is another advantage of the infrared method.

Table III

Detection limit of kaolinite, hydrargillite and boehmite in red mud

Mineral	Detection limit (w% of mineral)		
	X-ray diffr.	derivatogr.	infrared
Kaolinite	1—2	1—2	0.5
Hydrargillite	0.3	0.5—1.0	0.8—1.0
Boehmite	0.3	0.5—1.0	1.0—1.5

The ultimate detection limit of the infrared method depends, obviously, on the crystalline state and grain size of the mineral, since the specific absorptions (absolute intensities) of the infrared bands are functions of the above parameters. The smaller grains and the more perfect crystals are present in the sample, the higher is the intensity of the infrared band belonging to a given quantity of mineral and, of course, the lower is the amount still detectable in the spectrum. The infrared sensitivity data listed in Table III pertain to Hungarian bauxites, which are, with a few exceptions, well crystallized and consist of very fine grains.

The determination of cancrinite in the red mud

On the basis of published data, as well as by the infrared spectrophotometric study of a number of industrial red mud samples, it has been found that the composition, grain size and crystalline character and, consequently, the infrared spectrum of the sodium aluminium silicates formed at the leaching of bauxite are very strongly influenced by the conditions of leaching, and by numerous other factors, such as the composition of the bauxite to be leached, the sequence of the dissolution of the components, etc. In several cases sodalites or cancrinites of intermediate structures are formed, as pointed out by Russian authors [10, 11] in the case of synthetic sodium aluminium silicates.

Therefore, in the analysis of cancrinite by infrared spectrophotometry it is even a more important requirement that the calibration curve must be constructed on the basis of red mud samples with known composition (or with mixtures thereof), originating from the same plant as where this calibration curve is to be used for analytical purposes. The calibration curve cannot be applied for the analysis of red mud formed under different conditions, or obtained from bauxites of different type. These limitations, of course, pertain not only to the infrared method, but to any other phase analysis (*e.g.* X-ray diffraction or derivatography), wherever the results are influenced by the above factors.

Cancrinite has three such infrared bands which do not appear in the sodalite spectrum, namely the bands at 560, 625 and 1105 cm^{-1} (see Fig. 3). The 560 cm^{-1} band is not suitable for the analysis of red mud as it coincides with a strong hematite band.

It is noted here that nozeane too has absorptions at 625 and 1105 cm^{-1}, but these bands, being very weak, do not disturb the analysis of cancrinite.

The calibration curve was plotted on the basis of industrial sodalite-type red mud samples (which contained also a small quantity of cancrinite), cancrinite-type red mud prepared in laboratory from industrial red mud by treating it in the presence of 4% by weight of CaO, and mixtures containing

the above components in different ratios. The sodalite and cancrinite contents of the red muds were determined by X-ray diffraction method [9], and the compositions of the mixtures were calculated from the mixing ratios. The

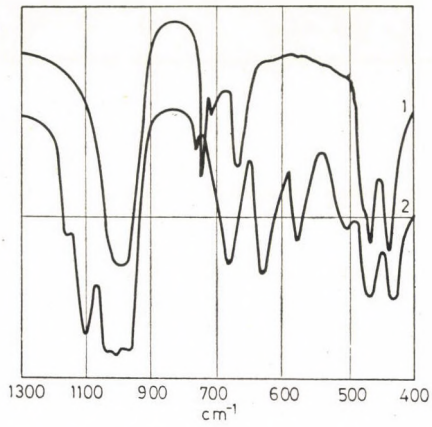


Fig. 3. Infrared spectra of synthetic samples: 1) chloride-sodalite, 2) sulfate-cancrinite

measured and calculated compositions and the absorbances at the maxima of the two analysis bands are given in Table IV.

Table IV

The compositions of the mixtures used for constructing the calibration curve of cancrinite, and the extinctions measured at the maxima of the analysis bands*

No. of sample and mixing ratio	E/g red mud at		Al_2O_3 w% in	
	625 cm^{-1}	1105 cm^{-1}	sodalite	cancrinite
1. Cancrinite-type red mud	150	153	3.40	6.70
2. 80% 1. 20% 8.	123	142	4.06	5.90
3. 60% 1. 40% 8.	105	115	4.72	5.10
4. 40% 1. 60% 8.	93	92	5.38	4.26
5. 30% 1. 70% 8.	76	85	5.71	3.90
6. 20% 1. 80% 8.	68	74	6.04	3.50
7. 10% 1. 90% 8.	60	71	6.37	3.10
8. Sodalite-type red mud	43	63	6.70	2.70

* The actually measured values are calculated for 1 g red mud

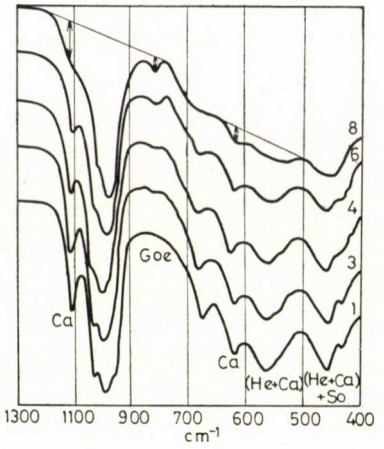


Fig. 4. Infrared spectra of sodalite and cancrinite red muds and of red mud mixtures. He: hematite; Ca: cancrinite; So: sodalite; Goe: goethite (Spectrum number corresponds to the sample number in Table IV)

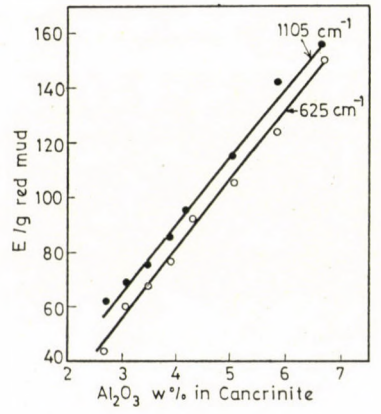


Fig. 5. Calibration curves for the determination of cancrinite in red mud

When evaluating the band intensities the base line correction indicated in Fig. 4 was taken into account. Fig. 4 shows the spectra of some of the mixtures and those of the two red mud components. The numbering of the spectra is the same as that of the samples listed in Table IV.

The cancrinite calibration curves constructed with the data of Table IV are shown in Fig. 5. These curves were used in the analysis of some industrial red mud samples. The results are compared with X-ray diffraction analysis data in Table V.

In the spectrum of the pure synthetical sodalite (prepared in laboratory) there are two bands that do not coincide with cancrinite bands (720 and 740

cm^{-1}); thus in principle it is possible to determine also the sodalite by a direct method.

The infrared spectra of several industrial red mud samples, originating from Hungarian alumina plants, have been recorded and studied. It has been

Table V.

The determination of cancrinite in red mud by X-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods

Red mud sample	Al_2O_3 w% in cancrinite		
	X-ray diffr.	infrared	
		1105 cm^{-1}	625 cm^{-1}
C/I	5.0	5.5	5.7
C/II	2.5	3.2	2.9
C/III	2.4	3.2	3.0

found that though these samples do contain sodalite, the above mentioned two bands hardly appear in the spectrum, if at all. It is very probable that sodalites of intermediate structures are present, similar to those described by Russian authors in the case of synthetic minerals.

Synthetic sodalites were also prepared in our laboratory in the presence of various additives, and it has been found that these bands (720 and 740 cm^{-1}) are intense and pronounced enough only in the case of chloride-sodalite.

The determination of goethite in the red mud

The infrared spectra of synthetic and natural goethite minerals and goethites containing aluminium due to isomorphic substitution (alumo-goethites) were studied and published in a previous paper [12]. We found that the strong (Fe)—OH deformation bands of the pure, well crystallized goethite (around 800 and 900 cm^{-1}) are shifted to higher wavenumbers with a simultaneous substantial intensity loss in the aluminium containing minerals. In bauxite both bands are concealed by the strong absorptions of kaolinite and aluminium oxide minerals. In red mud, however, since the disturbing minerals are absent, the band at about 800 cm^{-1} can again be observed.

Several goethite containing Hungarian bauxites were investigated by infrared and X-ray diffraction methods, and it was found that in these samples the goethite always contains a substantial amount (even about 15—20 mole%) of aluminium [13]. During the Bayer process this alumo-goethite gets into the red mud unchanged (unless special leaching conditions are applied, wherein a part of goethite may transform into hematite). Consequently, in the spectrum

of red mud the maximum of the goethite band around 800 cm^{-1} appears at 820—830 cm^{-1}, and its intensity is very low. This phenomenon is well illustrated by spectrum 8 in Fig. 4. This is the spectrum of a sodalite-type red mud, which contains 24% by weight of Fe_2O_3 in the form of goethite, and 16% by weight Fe_2O_3 in the form of the hematite. It can be seen that the goethite band, despite of the high goethite content, is very weak.

For this reason, and because the intensity of this band depends strongly on the aluminium content of goethite, this band is not suitable for quantitative analysis. Nevertheless, the wavenumber at which the band occurs is characteristic of the aluminium content of the goethite, thus it gives information on one of the factors of the aluminium loss occurring in the Bayer process [9, 13].

REFERENCES

[1] Bárdossy, Gy.: Kohászati Lapok **99**, 355 (1966)
[2] Bárdossy, Gy.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **63**, 267 (1970)
[3] Orbán, F., Kelemen, M.: Proceedings of the 2nd Int. Symp. of ICSOBA, Vol. 3. Alumina pp 31—37. Res. Inst. for Non-Ferrous Metals, Budapest, 1971
[4] Solymár, K., Kenyeres-Süke, S.: Proceedings of the Anal. Chem. Conf. Budapest, 395 (1966); Kohászati Lapok **100**, 279 (1967)
[5] Solymár, K., Kenyeres-Süke, S.: Proceedings of the 3rd Anal. Conf. Budapest, 401 (1970); Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat **104**, 138 (1971)
[6] Jónás, K., Solymár, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66**, 1 (1970)
[7] White, J. L.: Lecture on the Int. Conf. of ICSOBA; Banska-Bystrica, 6—8 June, 1972
[8] Wefers, K.: Metallwissenschaft und Technik **24**, 233 (1970)
[9] Solymár, K.: Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat **102**, 454 (1969)
[10] Leiteizen, M. G., Pashkevich, L. A., Firfarova, I. B., Tsekhovolskaya, D. I.: Lecture on the Meeting of an Expert Consulting Group of Res. Inst. VAMI and FKI, Leningrad, 18—21 Jan., 1972
[11] Tsekhovolskaya, D. I., Nikolaeva, L. J.: A lecture on the conference cited above
[12] Jónás, K., Solymár, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66**, 383 (1970)
[13] Solymár, K., Jónás, K.: Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat **104**, 226 (1971)

Klára Jónás — Vegyipari Egyetem, 8200 Veszprém, Schönherz Z. u. 10. Hungary

Károly Solymár, Mária Orbán — 1116 Budapest, Fehérvári út 144. Hungary

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 455—466 (1974)

RADIATION-CHEMICAL DECOMPOSITION OF LIQUID HEXANES AND HEXANE MIXTURES, II

γ-RADIOLYSIS OF BINARY HEXANE MIXTURES

I. GYÖRGY and G. FÖLDIÁK

(Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received January 22, 1973

The radiation-chemical yields of hydrogen and of the C_1–C_4 fragments formed during the γ-irradiation of binary hexane mixtures have been determined as functions of the composition. For most of the mixtures and most of the products, the G-values obtained deviate from the yields calculated on the basis of the additivity rule. The experimental results are interpreted by electronic energy and/or positive charge transfer between the compounds. The transfer processes change the ratio of the steady-state concentrations of the activated molecules, primarily formed in proportion to the electron fractions of the hexanes constituting the mixture.

The composition *vs.* G-value curves suggest that in the transfer process observed the hexane with the higher ionization potential usually behaves as donor, while that with the lower ionization potential, as acceptor. If the ionization potentials are approximately equal, the hexane containing more methyl groups, *i.e.* the one which, on irradiation, decomposes with a relatively higher hydrocarbon yield, will be the acceptor. The observed phenomena are attributed to an equilibrium between transfer processes and monomolecular decomposition.

1. Introduction

The radiation-chemical yields of products formed upon the irradiation of multicomponent systems are known to differ from the yields calculated from the known G-values of the components by assuming simple additivity.

The radiation-chemical yield of product T, $G^\circ(T)$, formed in the radiolysis of a binary mixture of hydrocarbons A and B is expected to obey the following relationship:

$$G^\circ(T) = e_A G_A(T) + e_B G_B(T)$$

where $G_A(T)$ and $G_B(T)$ are the yields of product T obtained from the pure components, respectively, and e_A and e_B are the electron fractions of components A an B in the mixture*.

According to the pertaining literature, the so-called 'linear mixing rule' (additivity rule) defined in this manner is not always valid [2, 3]. For example,

* Thus, for instance,

$$e_A = \frac{(1-x)\,EL_A}{(1-x)\,EL_A + xEL_B}$$

where EL_A and EL_B are the numbers of electrons in molecule A and B, respectively, and x is the mole fraction of component B.

numerous data show that the yields of the radiation-chemical decomposition products of saturated hydrocarbons markedly decrease in the presence of unsaturated hydrocarbons [4—7].

On the other hand, little is known about the interactions in mixtures of saturated hydrocarbons during radiolysis. Investigations limited to a small number of mixtures are restricted to the determination of the yield of hydrogen and of a few fragmentation products. It is usually supposed that the deviation of the *G*-values from those calculated on the basis of the additivity rule is due to a net positive charge exchange between the components [8, 9]. HARDWICK [8] suggests that the direction of transfer is determined by the photo-ionization potentials of the components: the alkane with the higher ionization potential is the 'charge donor' while that with the lower ionization potential is the 'charge acceptor'.

The results of recent experiments indicate that for an accurate interpretation of the phenomena observed during the radiolysis of mixtures, it is not sufficient to assume a charge transfer process on the basis of the ionization potentials. Some of the authors do not exclude the possibility of electronic energy transfer occurring simultaneously with the charge transfer process in the same or in the opposite direction [10, 11].

In this work the radiolysis of mixtures of saturated hydrocarbons with six carbon atoms was studied. The relationship between the processes in the mixtures and the molecular structure of the components was investigated by determining the *G*-values of hydrogen and of the C_1–C_4 fragmentation products, utilizing the radiolytic properties of pure hexanes described in Part I [12].

2. Experimental

We have determined the *G*-values of hydrogen and of the C_1–C_4 fragments formed upon the γ-irradiation of binary mixtures of liquid hexanes (*n*-hexane, 3-methylpentane, 2,3-dimethylbutane, 2,2-dimethylbutane, cyclohexane). The experimental conditions, preparation of the substances for the tests, and the methods of chemical analysis have been described elsewhere [12].

For the determination of the yield of hydrogen, the samples were irradiated with a dose of $44 \cdot 10^3 m^2 s^{-2}$ (4.4 Mrad) and the quantity of hydrogen was determined volumetrically. The *G*-values of the hydrocarbon products were determined by the irradiation of the samples with a dose of $36 \cdot 10^3 m^2 s^{-2}$ (3.6 Mrad) followed by gas chromatographic analysis.

3. Results

The *G*-values of hydrogen and of the hydrocarbon fragments were measured as functions of the composition of the mixture in order to recognize

the influence of the ionization potentials and chemical structures of the components on the radiolytic process.

Table I shows the photo-ionization potentials of the hexanes studied [13, 14].

Table I

Photo-ionization potential of hexanes

Hydrocarbon	E_i, eV
n-Hexane	10.17±0.05
3-Methylpentane	10.06±0.05
2,2-Dimethylbutane	10.04±0.05
2,3-Dimethylbutane	10.00±0.05
Cyclohexane	9.88±0.02

According to publications of both experimental and theoretical nature [13, 14], the value of the ionization potentials is determined by the structure of the alkane carbon chain; for an identical number of carbon atoms, the ionization potential of the normal hydrocarbon is higher while that of the branched chain hydrocarbon has a lower value. Hence, in the majority of cases no distinction is made between the effect of the ionization potential and that of the chemical structure on the product yield from the irradiation of mixtures.

The experimental results on the radiolysis of mixtures were classified according to the carbon chain structure of the components. Figures 1—8 show the *G*-values of some of the more important radiolytic product *vs.* the electron fraction of the hydrocarbon with the lower ionization potential.

Normal hexane-branched chain hexane mixtures

When the mixture of ***n*-hexane with 2,3-dimethylbutane** is irradiated (Fig. 1) the *G*-value of hydrogen is considerably lower and the yield of propane and propylene higher than the amounts calculated from the additivity rule. The *G*-values of the other fragmentation products only very slightly differ from the calculated values, *i.e.* hardly beyond the limits of the experimental error.

In the case of the mixture of ***n*-hexane with 2,2-dimethylbutane** (Fig. 2) the yields of methane, ethane, isobutane and isobutylene are considerably higher, while the *G*-values of hydrogen, propane and *n*-butane are lower than those calculated from the additivity rule.

The yields measured for the radiolysis of the mixture of **n-hexane with 3-methylpentane** deviate but slightly from the 'theoretical' values, with the exception of ethane, which has a considerably higher, and of hydrogen, which has a lower *G*-value than the theoretical yield (Fig. 3).

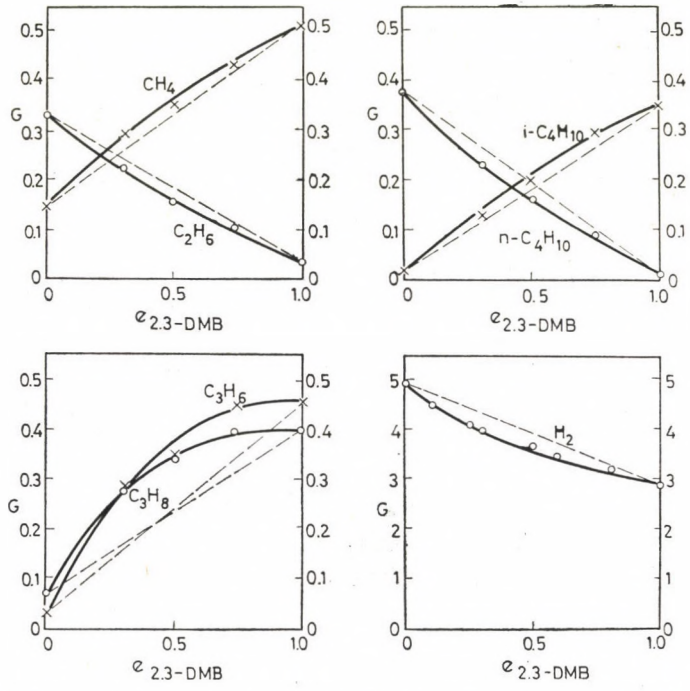


Fig. 1. Yield of products formed upon irradiation of the mixture of *n*-hexane with 2,3-dimethylbutane (*G*) *vs.* the electron fraction of 2,3-dimethylbutane

In the first part of this series [12] we have described some findings on the radiolysis of pure hexanes. Comparison of the experimental results of Part I with the composition *vs.* *G*-value curves in Figs. 1—3 shows a significant decrease in the yields of products formed mainly by the radiolysis on *n*-hexane; on the other hand, yields of the products to be attributed to the decomposition of the branched-chain component are higher than the calculated values. Since the photo-ionization potential of branched-chain hexanes is lower than that of *n*-hexane (Table I), the experimental data are in no contradiction with HARDWICK's hypothesis. The pattern of the yields can be explained by a transfer process of positive charge between the components, resulting in a faster decomposition of the branched-chain hexane isomer, and a slower decomposition of *n*-hexane, than in the case of the pure hydrocarbons.

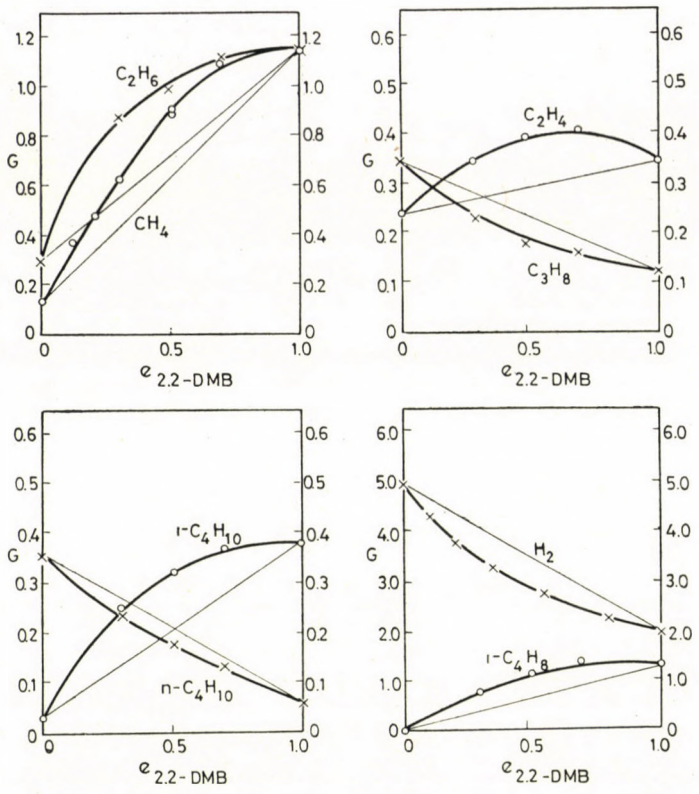


Fig. 2. G-values of the *n*-hexane–2,2-dimethylbutane mixture *vs.* the electron fraction of the branched-chain component

Aliphatic hexane–cyclohexane mixtures

Irradiation of **n-hexane–cyclohexane** mixtures (Fig. 4) leads to yields which for all products are lower than the calculated values. There is a slight absolute minimum on the composition *vs. G*-value curve for hydrogen.

Of the curves related to the **3-methylpentane–cyclohexane** mixture (Fig. 5), that of the methane yield is almost linear. A slight negative deviation from the calculated *G*-values was found for both the C_2 and C_4 products.

In the case of mixtures of **2,2-dimethylbutane and cyclohexane** the *G*-values of the hydrocarbon products (Fig. 6) are considerably higher, and that of hydrogen lower, than might be expected from the additivity rule.

In the case of mixtures of **2,3-dimethylbutane with cyclohexane** the experimental *G*-values of propane and propylene are higher than the calculated ones, while for the other products no such differences have been found.

The phenomena observed upon the irradiation of mixtures containing, beside cyclohexane, *n*-hexane or 3-methylpentane support the reaction mech-

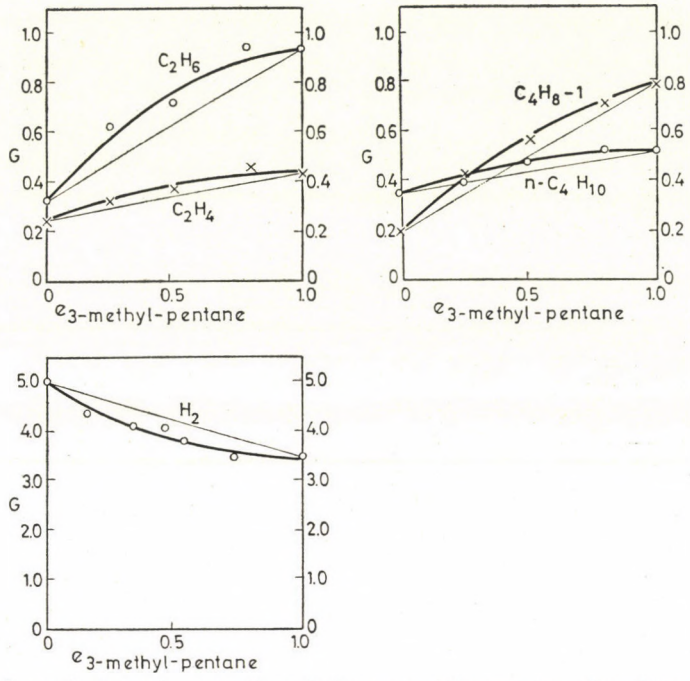


Fig. 3. *G*-values of the *n*-hexane–3-methylpentane mixture *vs.* the electron fraction of 3-methylpentane.

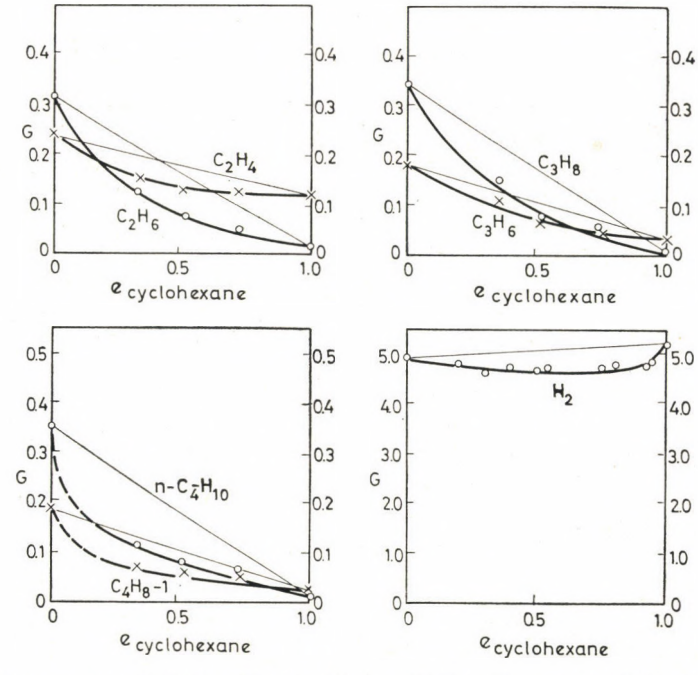


Fig. 4. *G*-values measured during the irradiation of the *n*-hexane–cyclohexane mixture *vs.* the electron fraction of cyclohexane

anism suggested by HARDWICK. In case of 2,2- and 2,3-dimethylbutane–cyclohexane mixtures the shapes of the curves seem to indicate a transfer process whose direction is opposite to that expected from the ionization potentials.

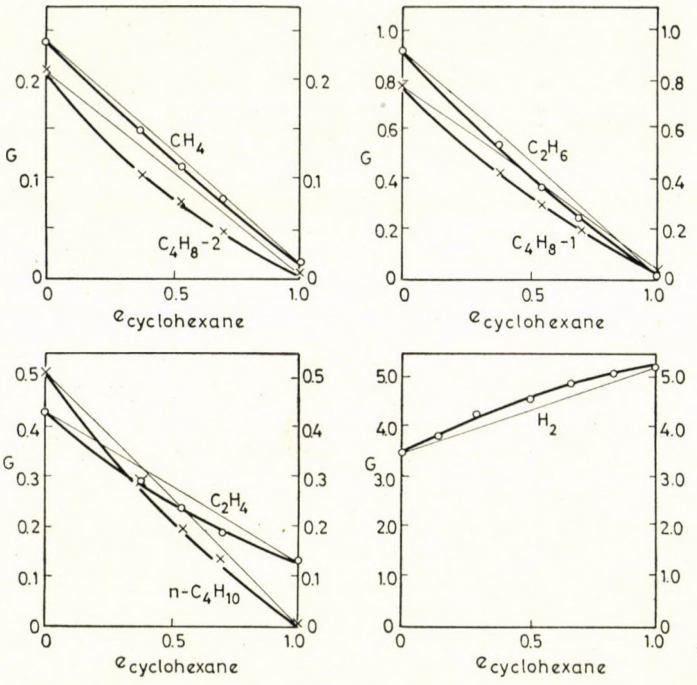


Fig. 5. *G*-values of the 3-methylpentane–cyclohexane mixture *vs.* the electron fraction of cyclohexane

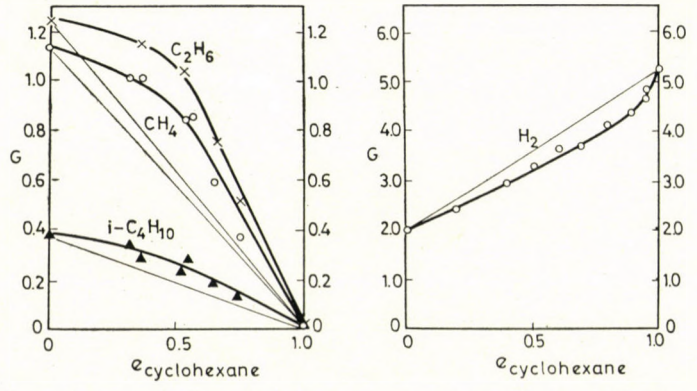


Fig. 6. *G*-values of some of the radiolytic products of the 2,2-dimethylbutane–cyclohexane mixture *vs.* composition

Mixtures of branched-chain hexanes

It appears from the curves in Fig. 7 that the yields of products (i-C_4H_8 and i-C_4H_{10}) which can be ascribed to the decomposition of **2,2-dimethylbutane** are higher, whereas those of hydrogen and normal C_4 hydrocarbons lower

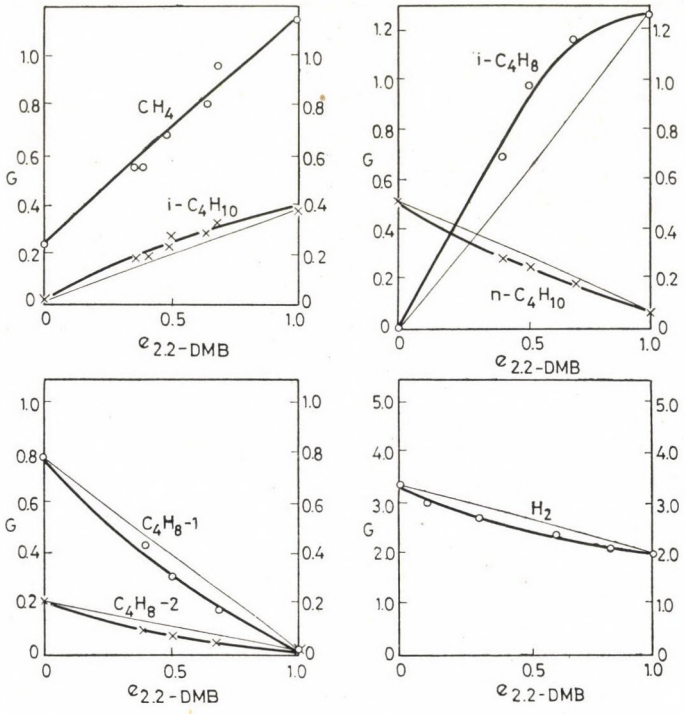


Fig. 7. G-values of the 3-methylpentane–2,2-dimethylbutane mixture. *vs.* composition

than the calculated values. The shapes of the curves suggest a charge transfer process directed from **3-methylpentane** to 2,2-dimethylbutane.

According to the data for the mixture **2,2-dimethylbutane–2,3-dimethylbutane** (Fig. 8), there is practically no difference in the yields beyond those due to experimental errors. The slight increase in the yields of products indicating the decomposition of 2,2-dimethylbutane (i-C_4H_8, C_2H_6) relative to the calculated values suggests that this component gains a net positive charge from the other component.

Investigation of the mixture of **3-methylpentane with 2,3-dimethylbutane** shows no deviation of the experimental yields from those calculated by the additivity rule.

According to the literature [13, 14], the photo-ionization potentials of the three branched-chain alkanes can be considered as practically identical

within the limits of experimental error. Remarkably, when the mixtures are irradiated, the radiation-chemical decomposition of 2,2-dimethylbutane is faster than in the pure state, as shown by the *G vs.* composition curves.

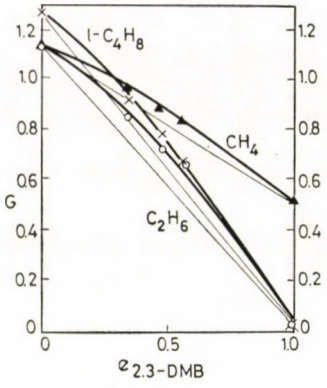


Fig. 8. *G*-values of the 2,2-dimethylbutane–2,3-dimethylbutane mixture *vs.* the electron fraction of the second component

4. Discussion

It appears from the above experimental results that the differences between the experimental yields for the radiation-chemical decomposition of most of the hexane mixtures and the values calculated from the additivity rule can be satisfactorily explained in terms of HARDWICK's hypothesis, *i.e.* of the transfer of positive charge. *E.g.* the *G vs.* composition curves indicate, that the transfer is directed from the *n*-hexane having a higher photo-ionization potential to the branched-chain component of a lower photo-ionization potential. Mixtures of 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane with cyclohexane, as well as the mixtures of the branched-chain hexanes however do not conform to this rule: in the case of the latter, the photo-ionization potentials of the components can be considered as identical within the limits of experimental error. The results of our experiments suggest that the processes taking place on irradiation and leading to the formation of products are influenced, besides the photo-ionization potentials of the components, also by their molecular structure, or more precisely by the rate of the unimolecular decomposition reactions. In Part I, the study of the radiolysis of pure hexanes has led to the conclusion that the overall rate of C–C bond fissions will be the higher the more methyl groups are contained in the hexane isomer. Accordingly, the decomposition of cyclohexane into hydrocarbon fragments proceeds with relatively low *G*-values, *i.e.* the cyclic carbon chain may be considered as highly stable relative to the aliphatic one.

Bearing in mind that, when mixtures are irradiated, electronic energy and/or positive charge can be transferred to and from activated molecules and molecules in the ground state of both hydrocarbons [11], and that only the gross direction (*i.e.* a 'net effect') of these processes can be assessed from the composition *vs.* *G*-value curves, the reactions taking place during the radiolysis of mixtures can be summed up by the following scheme:

$$A \xrightarrow{\sim\sim} A^x \qquad (1)$$

$$B \xrightarrow{\sim\sim} B^x \qquad (2)$$

$$A^x \xrightarrow{k_1} X \qquad (3)$$

$$B^x \xrightarrow{k_2} Y \qquad (4)$$

$$A^x + B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} A + B^x \qquad (5), (6)$$

where A^x and B^x are electronically excited and/or ionized activated molecules of various energies formed from hydrocarbon molecules A an B upon irradiation, X and Y are the decomposition products (free radicals, radical ions or stable molecules) of the activated molecules, and k_1, k_2 and k_3 are rate constants.

According to reactions (1)—(6), the results obtained with mixtures can be explained by the competition between unimolecular decompositions (3) and (4), and transfer processes (5) and (6). Experimental data presented in this work and also in the literature indicate the relatively low efficiency with which the rapidly decomposing branched-chain hydrocarbons are capable of transferring positive charges of electronic energy, probably because of the short life-time of the activated species [15]. Thus, *e.g.* the activated molecules formed upon the irradiation of *n*-hexane decay very rapidly as compared to the rate of fragmentation, while in the case of branched-chain hexanes, the situation is reversed [15, 16, 17].

According to our hypothesis, for mixtures of *n*-hexane *(A)* with a branched-chain hexane *(B)* $k_2 > k_1$, and there is a considerable difference between the ionization potentials, the gross direction of the transfer process will be that given by the upper arrow in reaction (5).

The phenomena observed in mixtures of *n*-hexane *(A)* with cyclohexane *(B)* can be interpreted too, despite k_1 being greater than k_2, in terms of a resultant transfer process in the direction of the upper arrow since, owing to the relatively big difference in the corresponding ionization potentials, $k_3 \gg k_{-3}$.

The ionization potentials of the branched hexane isomers are practically the same within the limits of experimental error. It may, therefore, be assumed that for their mixtures $k_3 \cong k_{-3}$, hence the gross direction of the transfer

process, in analogy to the law of mass action, is determined by the values of the rate constants k_1 and k_2.

It has been shown in Part I that the rate of the radiation chemical decomposition increases with the extent of branching of the carbon chain. It follows from the proposed reaction mechanism that the equilibrium of the transfer process may shift because in the overall process the alkane, which is less stable upon radiolysis, protects the more stable component by 'sacrificing' itself. This hypothesis provides an explanation for the 'protective' effect of the branched hexane isomer in the mixture of 2,2-dimethylbutane and cyclohexane, although its ionization potential is higher than that of cyclohexane. Both components in the mixture of 2,2-dimethylbutane–2,3-dimethylbutane are highly unstable; hence the overall transfer process will be slower than the decomposition reactions.

In the formulation of the above reaction mechanism no distinction was made between excited and ionized intermediates partly because, according to some literature data both types of activation and transfer may occur in the processes studied and partly because our experimental technique so far does not permit separation of the two reaction types.

5. Summary

Binary mixtures of liquid, saturated C_6-hydrocarbons (*n*-hexane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane and cyclohexane) were irradiated in the 80,000 Ci ^{60}Co source of the Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences, at a temperature of 35 ± 3 °C, with doses of $36—44 \cdot 10^3 m^2 s^{-2}$ (3.6—4.4 Mrad). The yield of hydrogen was determined volumetrically and the *G*-values of C_1–C_4 hydrocarbons by gas chromatography.

For the majority of products the experiments have revealed measurable differences between the experimental radiation-chemical yields and the values calculated by the additivity rule. This difference is ascribed primarily to the transfer of electronic energy and/or electric charge from the activated molecules.

In addition, the composition *vs.* *G*-value curves provide information concerning the influence of molecular structure on the direction of the transfer process. If the ionization potentials can be considered the same within the experimental error, the component having the less stable carbon chain 'protects', by means of its chemical decomposition, *i. e.* by 'sacrificing' itself, the alkane with the higher radiation stability (*e.g.* cyclic or normal chain compounds).

The extent of deviation from the yield calculated on the basis of the additivity rule is different for different mixtures. It appears from the shape of the composition *vs.* *G*-value curves that the yield increases the stronger, the greater

the difference between the photo-ionization potentials and radiation-chemical decomposition rates of the components, *i.e.* the more methylgroups there are in the carbon chain (see Part I).

The experimental results obtained in the study of the radiolysis of mixtures were interpreted in terms of a competition between the primary decomposition, deactivation and transfer reactions of activated molecules. An equilibrium was assumed between the transfer of electronic excitation energy and electric charge from the activated molecules formed during irradiation. The position of this equilibrium is determined, besides the ionization potentials, also by the molecular structure and primary decomposition rate of the components.

REFERENCES

[1] MANION, J. P., BURTON, M.: J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952)
[2] EKSTRÖM, A., GARNETT, J. L.: J. Labelled Compounds, **3**, 167 (1968)
[3] SINGH, A., FREEMAN, G. R.: J. Phys. Chem., **69**, 666 (1966)
[4] FÖLDIÁK, G., WOJNÁROVITS, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **67**, 209 (1971)
[5] WOJNÁROVITS, L., FÖLDIÁK, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **67**, 221 (1971)
[6] WOJNÁROVITS, L., FEJES, P.: Acta Chim. (Budapest) **69**, 177 (1971)
[7] FÖLDIÁK, G., WOJNÁROVITS, L.: Acta Chim. (Budapest), **70**, 23 (1971)
[8] HARDWICK, T. J.: J. Phys. Chem., **66**, 2132 (1962)
[9] BURTON, M., FUNABASHI, K., HENTZ, R. R., LUDWIG, P. K., MAGEE, J. L., MOZUMDER, A.: in "Transfer and Storage of Energy by Molecules". Eds. G. M. Burnett and A. M. North, Vol. 1, pp. 209—213. Wiley-Interscience, London, 1969
[10] DYNE, P. J., DENHARTOG, J.: Can. J. Chem., **40**, 1616 (1962)
[11] KUDO, T., SHIDA, S.: J. Phys. Chem., **71**, 1971 (1967)
[12] FÖLDIÁK, G., GYÖRGY, I.: Acta Chim. (Budapest) **80**, 385 (1974)
[13] PRICE, W. C., BRAILSFORD, R., HARRIS, P. V., RIDLEY, R. G.: Spectrochim. Acta, **14**, 45 (1959)
[14] BLAUNSTEIN, R. P., CHRISTOPHOROU, L. G.: Radiation Res. Rev., **3**, 69 (1971)
[15] TANNO, K., SHIDA, S., MIYAZAKI, T.: J. Phys. Chem., **72**, 3496 (1968)
[16] TANNO, K., MIYAZAKI, T., SHINSAKA, K., SHIDA, S.: J. Phys. Chem., **71**, 4290 (1967)
[17] COLLIN, G. J., AUSLOOS, P.: J. Am. Chem. Soc., **93**, 1336 (1971)

István GYÖRGY
Gábor FÖLDIÁK
H. 1525 Budapest, P.O.B. 77. Hungary

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 467–474 (1974)

PROPERTIES OF ALCOHOL–AMINE MIXTURES, III

STATIC DIELECTRIC PROPERTIES OF THE BINARY MIXTURES *n*-PROPYLAMINE–*n*-PROPANOL AND *n*-BUTYLAMINE–*n*-BUTANOL

J. LISZI, T. SALAMON and F. RATKOVICS

(Department of Physical Chemistry, University of Chemical Industries and Electrochemical Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Veszprém)

Received June 28, 1973

The static dielectric properties of *n*-propylamine–*n*-propanol and *n*-butylamine–*n*-butanol mixtures have been studied at 25 °C. The static dielectric constant, the dielectric loss factor, and the density of the systems have been measured as a function of the composition. The results are interpreted by supposing 1 : 1 association between the amine and the alcohol, the species formed being capable of electrolytic dissociation.

In the liquid phase, primary amines and alcohols are present in a strongly associated state [1]. In their mixtures, besides auto-associations, also mixed species involving the amine and the alcohol play an important role [2]. In this communication we report on the static dielectric properties of the mixtures *n*-propylamine–*n*-propanol, and *n*-butylamine–*n*-butanol. Association in the liquid phase strongly influences the dielectric properties.

Experimental

The static dielectric constant, the dielectric loss factor, and the density at 25 °C were determined as a function of the composition of the mixtures. The primary amines used were reagent grade FLUKA products; water was removed by distillation from magnesium. The alcohols were analytical grade REANAL products; according to chromatographic tests, they were free of water and other contaminants, thus no further purification was carried out. The dielectric constants and dielectric loss factors were determined with a Scheinwiederstandsmessbrücke Siemens Rel. 3R277 instrument at a frequency of 5 kHz. Thermostated stainless steel cells were used for the measurements. Densities of the mixtures were measured in pycnometers. The mixtures were prepared by weighting, the results are shown in Tables I and II.

Discussion

The data in Tables I and II show that the dielectric constant and density are monotonous functions of the composition. In both systems, the dielectric loss has a sharp maximum at a certain composition. For better presentation,

Table I

Static dielectric constant (ε), dielectric loss factor (tan δ), and density (ϱ) of n-propylamine–n-propanol

x_{amine}	ε	tan δ	ϱ(g cm^{-3})
0.0000	20.0	0.130	0.8000
0.0202	19.8	0.478	0.7985
0.0401	19.5	0.725	0.7975
0.0602	19.1	0.919	0.7961
0.0801	18.7	1.130	0.7952
0.1003	18.4	1.202	0.7941
0.1500	17.5	1.042	0.7914
0.2003	16.4	0.935	0.7887
0.3002	14.3	0.775	0.7821
0.5002	10.0	0.505	0.7649
0.6001	8.0	0.392	0.7554
0.7002	6.8	0.291	0.7453
0.8003	5.9	0.195	0.7352
0.9001	5.2	0.098	0.7228
1.0000	4.8	0.010	0.7030

Table II

Static dielectric constant (ε), dielectric loss factor (tan δ) and density (ϱ) of n-butylamine–n-butanol mixtures at 25 °C

x_{amine}	ε	tan δ	ϱ(g cm^{-3})
0.0000	17.1	0.005	0.8059
0.0202	16.6	0.056	0.8053
0.0530	15.8	0.117	0.8041
0.0820	15.1	0.150	0.8029
0.1042	14.6	0.150	0.8020
0.1246	14.2	0.141	0.8011
0.1520	13.6	0.131	0.7998
0.1930	12.9	0.120	0.7982
0.4051	9.3	0.069	0.7850
0.6001	6.9	0.034	0.7719
0.8042	5.4	0.008	0.7556
0.9005	5.3	0.003	0.7470
1.0000	5.2	0.001	0.7379

the data for these functions are plotted in Figs 1 and 2. The maximum is around an amine mole fraction of 0.1 in both cases. The dielectric loss factor of the system *n*-propylamine–*n*-propanol is greater by one order of magnitude than that of the system *n*-butylamine–*n*-butanol.

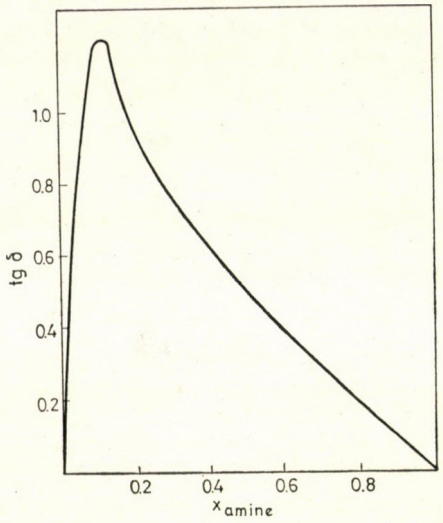


Fig. 1. Dielectric loss factor of the *n*-propylamine–*n*-propanol system as a function of the amine mole fraction at 25 °C

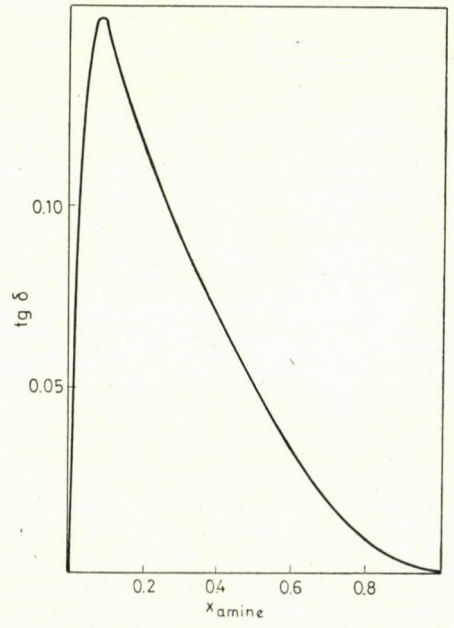


Fig. 2. Dielectric loss factor of the *n*-butylamine–*n*-butanol system as a function of the amine mole fraction at 25 °C

The dielectric loss factor (tan δ) is the quotient of the imaginary (ε'') and the real (ε') components of the complex dielectric constant ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$),

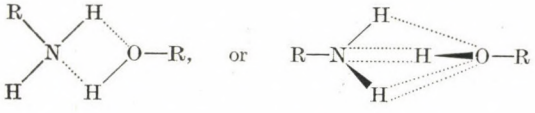
$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (1)^*$$

thus, in its tendencies, ε'' behaves like tan δ. In most of the systems, dielectric loss is not the result of dielectric relaxation only. Very often the D.C. conductivity of the dielectric medium is also responsible to a substantial degree for the phenomenon. In general

$$\varepsilon''_{\text{total}} = \varepsilon''_{\text{dielectr.}} + \varepsilon''_{\text{conduct.}} \qquad (2)$$

If the dielectric relaxation time $\tau < 10^{-6}$s (generally it is $< 10^{-10}$s), then $\varepsilon''_{\text{dielectr.}}$ is negligible compared to $\varepsilon''_{\text{conduct.}}$ [3]. Considering that at room temperature the relaxation time referring to the first relaxation region of 1-pentanol is of the order of 10^{-9}s [4], and that in this study no substance of a molecular weight higher than that of 1-pentanol is involved, it is a good approximation to assume that the variation of tan δ with the composition is due to changes in the D.C. conductivity of the system.

In mixtures of primary and secondary amines with alcohols, HUYSKENS and HUYSKENS [5, 6] have observed a rapid exchange of protons and explained this by the formation of associated species via hydrogen bonding. In mixtures of primary amines with alcohols, two types of association have been suggested by the authors [7].



The present study is not concerned with the structure of the associated species, we only accept that 1 : 1 cyclic mixed associations can form, naturally besides the ones already present in the pure substances. Amines exhibit a behaviour similar to that of ammonia, alcohols behave similarly to water. Thus these 1 : 1 type associations, like ammonium hydroxide, are capable of electrolytic dissociation, producing alcoholate and alkylammonium ions

$$RNH_2 + ROH \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} RNH_3^+RO^- \overset{K_e}{\rightleftharpoons} RNH_3^+ + RO^- \qquad (3)$$

* Sometimes ε'' is also called the dielectric loss factor [3].

where K_a is the equilibrium constant of the association process and K_e is that of the electrolytic dissociation. On stoichiometric grounds, the maximum 1 : 1 association should occur at a nominal mole fraction of 0.5. If electrolytic dissociation were complete, the maximum conductivity of the mixture, hence the maximum tan δ, should be observed at a nominal mole fraction of 0.5. However, the mixed species formed is a weak electrolyte whose degree of dissociation and consequently, conductivity is strongly affected by the dielectric constant. According to the Nernst–Thomson rule, the dissociation of a weak electrolyte is the stronger the higher the dielectric constant of the solvent. Our experiments show that the dielectric constant of the systems studied monotonously increases with increasing concentration of the alcohol *(cf.* Tables I and II). This suggests that, at the same concentration of the associated species, the electrolytic dissociation of the 1 : 1 type mixed species should be substantially more extensive in solutions with higher alcohol contents.

Accordingly, the association equilibrium would produce maximum tan δ values at a nominal mole fraction of 0.5, whereas electrolytic dissociation would do so in solutions with high alcohol content. The combined effect of the two equilibria may produce the changes of dielectric losses with the concentration shown in Fig. 1 and 2.

The qualitative picture described receives support from the variation of molar polarization with the concentration. The molar polarization was calculated from Kirkwood's equation [8], which is recommended for use with alcohols and alcohol-containing mixtures [8]:

$$P_k = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} v \tag{4}$$

where P_k is the molar polarization according to Kirkwood (cm^3mol^{-1}), ε is the static dielectric constant, and v the molar volume (cm^3mol^{-1}). For ideal binary mixtures

$$P_k^* = x_1 P_{k_1} + x_2 P_{k_2} \tag{5}$$

where x is the mole fraction, and indices 1 and 2 refer to the components. The excess molar polarization is given by the relationship

$$\Delta P_k = P_k - P_k^* \tag{6}$$

The molar polarization and the excess molar polarization calculated from Eqs (4) and (6), are respectively, listed in Tables III and IV.

The excess molar polarization of the two systems is shown is Figs. 3 and 4. The excess molar polarization of the system *n*-propylamine–*n*-propanol is a

Table III

Molar polarization (P_k) and excess molar polarization (ΔP_k) of n-propylamine–n-propanol mixtures calculated according to KIRKWOOD

x_{amine}	P_k (cm^3mol^{-1})	ΔP_k (cm^3mol^{-1})
0.0000	325.1	0.0
0.0202	322.2	+ 2.1
0.0401	317.5	+ 2.3
0.0602	311.3	+ 1.0
0.0801	304.8	− 0.5
0.1003	300.1	− 0.8
0.1500	285.6	− 2.4
0.2003	267.8	− 7.8
0.3002	233.9	−17.1
0.5002	163.7	−37.8
0.6001	130.2	−46.5
0.7002	110.3	−41.7
0.8003	93.3	−33.9
0.9001	83.8	−18.7
1.0000	77.8	0.0

Table IV

Molar polarization P_k and excess molar polarization ΔP_k of n-butylamine–n-butanol mixture calculated according to KIRKWOOD

x_{amine}	P_k (cm^3mol^{-1})	ΔP_k (cm^3mol^{-1})
0.0000	338.5	0.0
0.0202	328.2	− 5.5
0.0530	312.4	−13.6
0.0820	298.4	−20.7
0.1043	288.4	−25.4
0.1246	280.4	−28.6
0.1520	268.4	−34.1
0.1930	254.3	−38.5
0.4051	182.5	−60.0
0.6001	133.9	−62.3
0.8042	103.6	−44.2
0.9005	102.5	−22.5
1.0000	101.4	0.0

high negative value in the greatest part of the complete domain of concentrations, and assumes low positive values in solutions with alcohol mole fractions higher than 0.9. In accordance with what has been found in connection with the dielectric losses, this course of the curve can be explained as follows. The

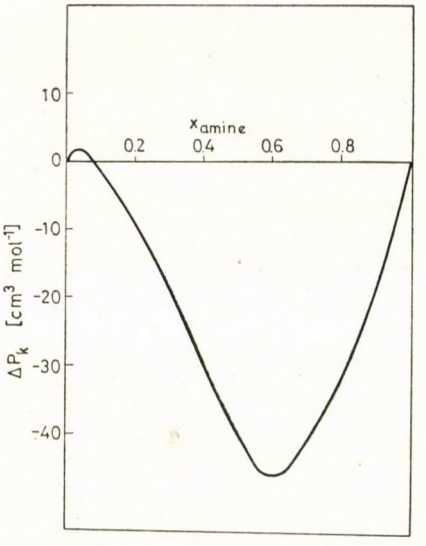


Fig. 3. Excess molar polarization of the *n*-propylamine–*n*-propanol system as a function of the amine mole fraction at 25 °C

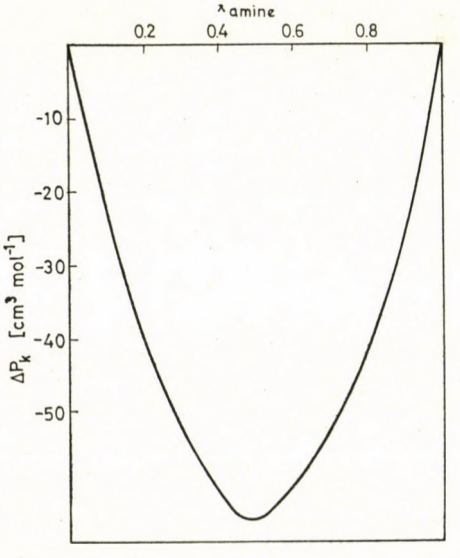


Fig. 4. Excess molar polarization of the *n*-butylamine–*n*-butanol system as a function of the amine mole fraction at 25 °C

formation of the 1 : 1 cyclic, mixed species reduces the concentration of dipoles in the mixture, which diminishes the directional polarization and thus results in a negative excess molar polarization. The dielectric constant of the mixture increases with increasing alcohol content, which favours the electrolytic dissociation of the dimer. Electrolytic dissociation produces ions which, upon ion association, will increase the concentration of dipoles in the system, thereby increasing directional polarization and leading to a positive excess molar polarization. In the *n*-butylamine–*n*-butanol system the excess molar polarization is a higher negative value suggesting stronger dimerization. The dielectric loss factor of the *n*-butylamine–*n*-butanol system is by one order of magnitude lower than that of the *n*-propylamine–*n*-propanol system, indicating that electrolytic dissociation is substantially weaker in the former mixtures. This is in agreement with the fact that no change of sign occurs for the excess molar polarization of the system *n*-butylamine–*n*-butanol as a function of the composition. In this system the effect of electrolytic dissociation is manifested only by the slight asymmetry of the ΔP_k *vs.* x_{amine} curve.

REFERENCES

[1] PIMENTEL, G. C., MCCLELLAN, A. L.: The Hydrogen Bond. Freeman, San Francisco and London, 1960.
[2] ZEEGERS-HUYSKENS, T.: Bull. Soc. Chim. Belge, **69**, 282 (1960)
[3] HILL, N. E., VAUGHAN, W. E., PRICE, A. H., DAVIES, M.: Dielectric Properties and Molecular Behaviour. Van Nostrand-Reinhold Co., London, 1969
[4] LISZI, J.: Magy. Kém. Foly. **78**, 472 (1972)
[5] HUYSKENS, P., HUYSKENS, T. Z.: Bull. Soc. Chim. Belge, **69**, 267 (1960)
[6] HUYSKENS, T. Z., HUYSKENS, P., VANTIPPELEN, P.: Bull. Soc. Chim. Belge, **70**, 386 (1961)
[7] SPRINGER, JR., L. S., MEEK, D. W.: J. Phys. Chem., **70**, 481 (1966)
[8] MOELWYN-HUGHES, E. A., THORPE, P. L.: Proc. Roy. Soc., Ser. A, **277**, 423 (1964)

János LISZI
Tamás SALAMON
Ferenc RATKOVICS
8201 Veszprém, Pf. 28. Hungary

Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus 81 (4), pp. 475—479 (1974)

THE REACTION OF AN α-LACTAM WITH MALEIC ANHYDRIDE

I. LENGYEL* and R. V. MARK

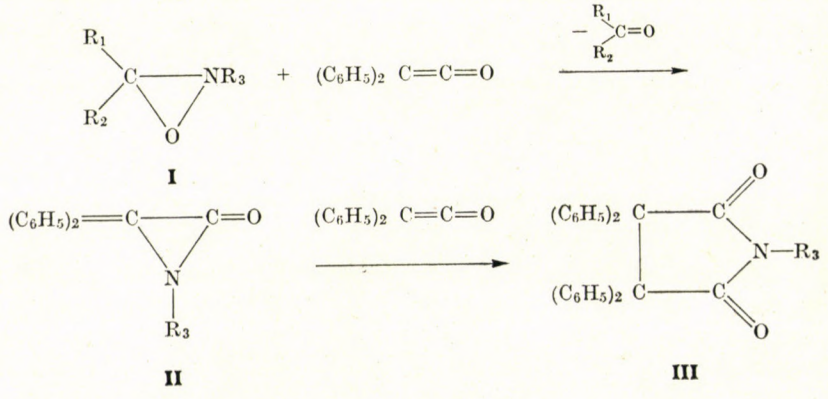
(Department of Chem., St. John's University Jamaica, New York 11439, U.S.A.)

Received June 18, 1973

1-(1-Adamantyl)-3-*t*-butylaziridinone-2(**VI**) reacts with maleic anhydride to give N-(1-adamantyl)maleamic acid (**VII**), pivalaldehyde and carbon monoxide instead of cycloadducts. The experimental evidence suggests a multistep mechanism involving acid-catalyzed decarbonylation and hydrolysis.

OHSHIRO *et al.* reported [1] isolation of a succinimide derivative (**III**) from the reaction of oxaziranes (**I**) with diphenylketene. A mechanism was proposed with an α-lactam (aziridinone) (**II**) as the key intermediate undergoing a 1,3-dipolar cycloaddition (3+2=5) with the known [2] 'dipolarophile', diphenylketene.

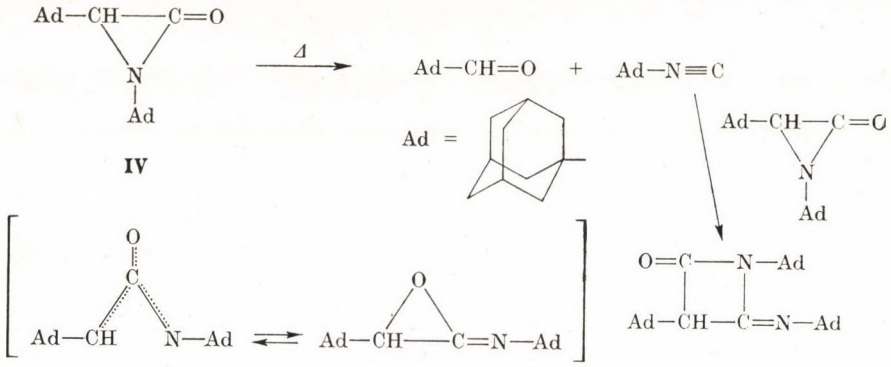
In a recent communication [3], TALATY *et al.* claim isolation of a β-lactam derivative (4-iminoazetidin-2-one, **V**) from the tube pyrolysis of 1,3-di-(1-adamantyl)aziridinone (**IV**). They suggest that imino-β-lactam **V** is produced by a 3 + 1 = 4 cycloaddition of one of the primary products of thermal decomposition, *viz.* adamantyl isonitrile to α-lactam **IV** or its unstable isomer imino-oxirane (**IVa**).



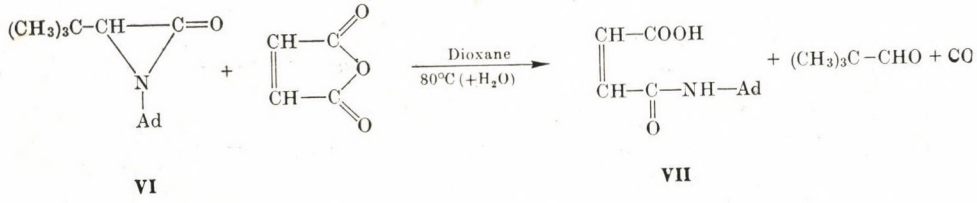
I **II** **III**

* Present address: Institute for Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest (Hungary). U.S. National Academy of Sciences Exchange Scientist, 1973.

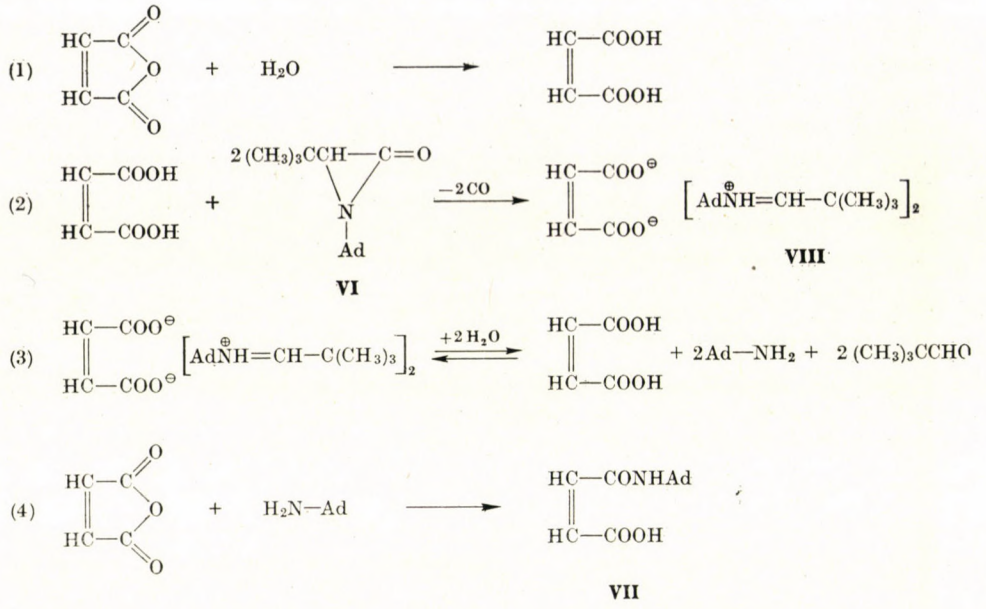
The results of the present study indicate that cycloaddition is not a typical or general reaction of α-lactams. When the stable α-lactam **VI** [4] was refluxed with diphenylketene for a prolonged period in benzene or dioxane, no reaction was detected. On the other hand, another frequently used [2] dipolarophile, maleic anhydride, reacted smoothly with α-lactam **VI** in dioxane at 80 °C, to give, instead of cycloaddition, apparently anomalous products, *viz.*, N-1-adamantyl-maleamic acid (**VII**), pivalaldehyde and carbon monoxide. Product **VII** was characterized by elemental analysis, ir, nmr and mass spectra.



In the initial experiments, commercial maleic anhydride and aqueous work-up were employed. Parallel experiments under identical conditions with succinic anhydride and benzoic anhydride indicated no detectable reaction. A low yield of maleamic acid **VII** was obtained even when freshly and carefully purified maleic anhydride was used and the reaction was carried out under anhydrous conditions. In aqueous dioxane, the yield of **VII** sharply increased (by as much as 100%). A control experiment using *maleic acid* instead of maleic anhydride, gave immonium salt **VIII**.



These observations are consistent with the following mechanism involving hydrolysis, acid-catalyzed decarbonylation and nucleophilic ring opening of the anhydride by 1-adamantylamine:

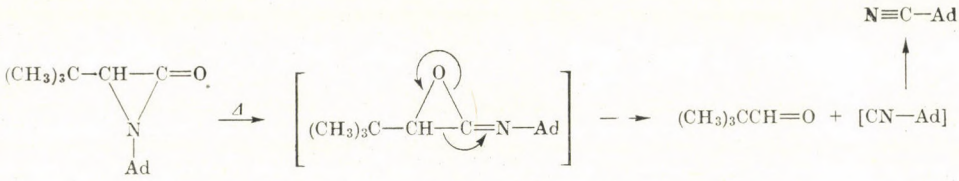


In separate experiments, both pivalaldehyde (identified as a 2,4-dinitrophenylhydrazone) and salt intermediate **VIII** were found in and isolated from the reaction mixture. Salt **VIII** was prepared for comparison directly from maleic acid and N-1-adamantylneopentylidenimine [5] and its ir spectrum was superimposable on that of the salt intermediate isolated from the reaction of aziridinone **VI** with maleic anhydride.

Maleic anhydride is exceptionally susceptible to hydrolysis, probably as a result of I-strain. As for the decarbonylation step, it is well documented [6] that α-lactams undergo acid catalyzed decarbonylation to an immonium salt, hydrolysis of which yields an aldehyde and an amine (present as a salt). The latter reaction sequence, in fact, represents a new route to convert a carboxylic acid into the next lower homolog aldehyde in high yield and high purity. The feasibility of the proposed last (4th) step could be demonstrated by the independent synthesis of maleamic acid **VII** directly from maleic anhydride and 1-adamantylamine *(cf.*, Experimental).

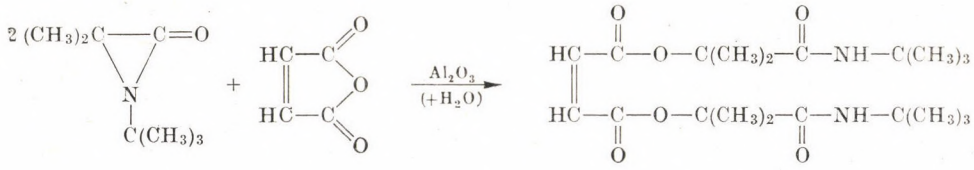
A priori, pivalaldehyde could arise from α-lactam **VI** either by decarbonylation followed by hydrolysis *via* salt **VIII** or by direct *thermal fragmentation*, via the imino-α-lactone intermediate **IX**. The latter type of fragmentation would also produce an isonitrile [7, 8] which is known to isomerize to the more stable nitrile upon heating [9]. Thus 1-adamantylcyanide could, in the present case, be a conceivable intermediate, even though not detected in the mixture. To investigate this point, maleic anhydride was refluxed in dioxane with 1-adamantylcyanide. No reaction was observed, rendering unlikely the participation of this compound as an intermediate.

The nature of substituents, however, substantially alters the course of this reaction. For example, 1-*t*-butyl-3,3-dimethylaziridinone [8] (**X**) and maleic anhydride in chloroform at 0 °C, followed by chromatography on alu-



VI **IX**

mina, gave [10] di[(1-*t*-butylcarbamoyl)-1-methylethyl] maleate [11] (**XI**), a product representing a 2 : 1 addition without decarbonylation.



X **XI**

Experimental [12]

Reaction of 1-Adamantyl-3-t-butyl-2-aziridinone (VI) with Maleic Anhydride. — To a solution of maleic anhydride (397 mg, 4.05 mmol) in 50 ml of dioxane (freshly distilled from sodium) in an oven-dried flask was added aziridinone **VI** (1.00 g, 4.05 mmol) under nitrogen. The solution was kept at room temperature for 2 hours and then at 80 °C for 18 hrs. A colorless solid, 88.4 mg, mp 213—214 °C (dec), separated on cooling and was collected by filtration. The solvent was removed from the filtrate and was replaced with ethyl acetate. This solution was extracted with 2*N* NaOH and water. The basic extract was acidified to pH 1 with 18% HCl, and the solid, 173.1 mg, which separated was collected. The ir spectra of the two solids were identical. The combined solids were recrystallized from isopropanol to give 243 mg of a colorless crystalline solid, mp 211—212 °C (dec), whose ir and mass spectra and tlc R_f value were identical with that of authentic **N-1-Adamantylmaleamic acid (VII)**. Evaporation of the ethyl acetate led to a mixture whose ir and mass spectra showed the presence of unreacted aziridinone (carbonyl-band at 1830 cm^{-1}) and unextracted maleamic acid **VII**. In a separate experiment, water (0.90 ml, 50.0 mmol) was added to the reaction mixture which was distilled after having been stirred at 80 °C for 48 hrs. The distillate, bp 85—99 °C/760 mm, was added directly to a solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine reagent, prepared in the usual manner [13]. An ir spectrum of the hydrazone formed (90 mg, mp 207—209 °C) was identical with that of an authentic sample of **2,2- dimethylpropanal 2,4 dinitrophenylhydrazone.** The dioxane solution was then diluted with 250 ml of water, and maleamic acid, 560 mg, which separated was collected by filtration. The filtrate was extracted with ethyl acetate, and the extracts were dried over magnesium sulfate. Evaporation of the ethyl acetate gave 90 mg of a solid, mp 191 °C (dec), the ir spectrum of which was identical with that of the **salt intermediate (VIII)** prepared from N-1-adamantyl-neopentylidenimine and maleic acid.

Preparation of N-1-Adamantylmaleamic Acid (VIII) from Maleic Anhydride and 1-Adamantylamine. — Maleic anhydride (981 mg, 10.0 mmol) and 1-adamantylamine (1.66 g, 11.0 mmol) were refluxed in 50 ml of benzene for 1 hr. The solvent was evaporated, and the residue suspended in 100 ml of 5% aqueous NaOH. The suspension was washed with ether, and the aqueous solution was acidified to pH 1 with 18% HCl. The solid which separated was collected and recrystallized from 95% ethanol to give 1.52 g (61.1%) of colorless crystals, mp 214—216°. An ir spectrum (KBr) exhibited broad medium intensity absorption in the 2500—3400 cm^{-1} region, strong NH absorption at 3290, a strong carbonyl band at 1700 (carboxyl) and strong but poorly resolved bands in the 1670—1450 cm^{-1} region. Major ions in the 70 eV mass spectrum were m/e 249 (M^+), 231 ($M-H_2O$), 205 ($M-CO_2$), 204 ($M-CO_2H$, m* calcd 167.1, m* found 167.5), 192 ($M-C_4H_9$), 174 ($192-H_2O$, m* calcd 157.7, m* found 157.5), 150 ($M-C_4H_3O_3$, m* calcd 89.9, m* found 90.4), 148 ($205-C_4H_9$, m* calcd 106.8, m* found 106.6), 135 (adamantyl), and 94 ($192-C_4H_2O_3$, base peak, m* calcd 46.0, m* found 46.3). Significant ions in the 12 eV mass spectrum were m/e 249 (M^+), 231 ($M-H_2O$), 205 ($M-CO_2$), 151 ($M-C_4H_2O_3$), and 94 ($192-C_4H_2O_3$).

Anal. Calcd. for $C_{14}H_{19}NO_3$: C, 67.45; H, 7.68; N, 5.62.
Found: C, 67.64; H, 7.68; N, 5.79.

Preparation of Salt Intermediate VIII from N-1-Adamantylneopentylidenimine and Maleic Acid. — A solution of N-1-adamantylneopentylidenimine [5] (4.38 g, 20.0 mmol), dissolved in 10 ml of dioxane was added to a solution of maleic acid (1.16 g, 10.0 mmol) dissolved in 25 ml of dioxane. After 1/2 hr at room temperature, the precipitate which separated was collected, washed with ethyl acetate, to give 2.45g of **di-(N-1-adamantylneopentylidenimmonium)maleate (VIII)**, colorless crystals, mp 191 °C (dec). The ir spectrum (KBr) exhibited a strong, broad band in the 2500—3300 cm^{-1} region, and strong, poorly resolved bands in the 1650—1400 cm^{-1} region, and was superimposable on that of the salt intermediate isolated from the reaction of α-lactam **VI** with maleic anhydride.

REFERENCES

[1] Ohshiro, Y., Minami, T., Yasuda, K., Agawa, T.: Tetrahedron Letters, 263 (1968)
[2] Huisgen, R.: Angew Chem. Internat Ed. in English, **7**, 321 (1968)
[3] Talaty, E. R., Dupuy, A. E., Untermoehlen, C. M. and Stekoll, L. H.: Chem. Commun. **48** (1973)
[4] Lengyel, I., Uliss, D. B.: Chem. Commun. 1621 (1968)
[5] Lengyel, I., Mark, R. V., Troise, C. A.: Synth. Commun **1** 153 (1971)
[6] Bott, K.: Tetrahedron Letters, 3323 (1968); Angew. Chem. Internat. Ed. in English, **7**, 894 (1968); Bott, K.: Justus Liebig's Ann. Chem. **755**, 58 (1972)
[7] Sheehan, J. C., Lengyel, I.: J. Am. Chem. Soc., **86**, 746 (1964)
[8] Sheehan, J. C., Lengyel, I.: J. Am. Chem. Soc. **86**, 1356 (1967)
[9] Sheehan, J. C., Beeson, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 362 (1967)
[10] Lengyel, I., Sheehan, J. C.: Angew. Chem. **80**, 27 (1968)
[11] Characterized by elemental analysis, molecular weight determination, ir, uv, nmr and mass spectrometry
[12] Melting points are uncorrected and were measured on a Thomas Hoover capillary melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Beckman IR-8 Spectrophotometer. The pmr spectra were obtained on a Varian A-60 instrument with TMS as an internal standard. The mass spectra were recorded on a Hitachi RMU-6D singly focusing instrument by Morgan-Schaeffer Corp., Montreal, Canada. The microanalyses were performed by A. Bernhardt Laboratories, Elbach, West-Germany.
[13] Shriner, R. L., Fuson, S., Curtin, E.: "The Systematic Identification of Organic Compounds" 5th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1967, p. 126.

István Lengyel, Robert V. Mark | Department of Chemistry, St. John's University, Jamaica, New York 11439 USA

RECENSIONES

H. RICKERT: *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*

Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1973. 223 Seiten.

In den letzten Jahren werden die elektrochemischen Eigenschaften fester Stoffe mit steigender Aufmerksamkeit studiert.

Das Buch behandelt mit einleitendem Charakter einige elektrochemische Probleme der Feststoff-Physik. Die Gleichgewichte der Ladungsträger, Transporterscheinungen und die Kinetik der Elektrodenprozesse im Falle fester Elektrolyten werden der klassischen elektrochemischen Darstellungsweise entsprechend behandelt.

Der Überlick der theoretischen Grundlagen vermittelt ein ausführliches Bild der thermodynamischen Gleichgewichte der Fehlerstellenverteilung in festen Elektrolyten, und dies wird auch an Hand einiger typischen Beispiele dargestellt.

Unter Einbeziehung der Thermodynamik der in Halbleitern vorliegenden Frei- und Defektelektronen werden die Transporterscheinungen der geladenen Teilchen diskutiert. Die Theorie der Festphasen-Elektrodenreaktionen und der Galvanzellen wird geschildert. Auf Grund dieser Erörterungen wird der Bildungsmechanismus der Grenzflächenschicht eingehend beschrieben.

Die theoretischen Erwägungen werden durch die Meßtechnik der behandelten Erscheinungen ergänzt.

Schließlich behandelt der Verfasser kurz die Thermodynamik der in festen Elektrolyten stattfindenden irreversiblen Vorgänge.

Die einzelnen Abschnitte können auch unabhängig voneinander studiert werden. Am Schluß eines jeden Kapitels finden wir ein umfassendes Literaturverzeichnis.

Das Buch kann von jedem Fachmann, der sich in diesem Themenkreis orientieren möchte und über physikalisch-chemische Kenntnisse auf Hochschulniveau verfügt, mit Nutzen verwendet werden.

B. LENGYEL

W. POETHKE: *Praktikum der Massanalyse*

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1973. 431 Seiten

Unter den älteren Analytikern und in Laboratorien arbeitenden Chemikern gibt es noch viele, die die Büchlein der Serie »Einleitung in die Chemische Analyse« des würzburger Professors, L. MEDICUS kannten und benützten. In diesen Büchern wurden die wichtigsten gravimetrischen und volumetrischen Methoden beschrieben und sie widerspiegelten jene Fülle von Labor- und Unterrichts-Erfahrungen, die der Autor im Laufe seiner Tätigkeit mit großer Sorgfalt sammelte.

Das Buch von POETHKE, Praktikum der Maßanalyse, ist ein später jedoch vollständig moderner Nachfolger der erwähnten Serie. Änlich wie die Bücher dieser Serie, enthält auch dieses Buch sehr viele, für den praktischen Fachmann außerst nützliche Erfahrungen. Sein Gegenstand sind die in der Laborpraxis wichtigsten Anwendungen der klassischen volumetrischen Methoden. Außer den Bestimmungen der anorganischen Anionen behandelt das Buch die Bestimmung zahlreicher organischer Substanzen und Arzneimittel, ja sogar die Vorschriften des 7. Deutschen Arzneibuches (DAB 7).

Das Buch gliedert sich in 7 Abschnitte. Im ersten Abschnitt ist über die Bereitung der Maßlösungen und über die Eichung der Meßgefässe zu lesen. Der zweite Abschnitt behandelt die acidi-alkalimetrischen Bestimmungen. Die Titrationsreaktionen werden in moderner Weise erortert, da im Sinne der Brönstedschen Theorie nicht von Verdrängungstitrationen, sondern von der Titration von Anionenbasen und Kationensäuren zu lesen ist. Der Abschnitt behandelt auch Titrationen in nichtwäßrigen Medien.

Im dritten, längsten Abschnitt werden die Anwendungen der auf Redox-Reaktionen beruhenden Titrationsmethoden (Permanganometrie, Cerimetrie, Chromatometrie, Bromometrie, Jodometrie, Titanometries usw.) behandelt. Im vierten Abschnitt werden die auf Fällungs und Komplexbildungs Reaktionen beruhenden Methoden besprochen. In den Abschnitten 5, 6 und 7 werden die Grundprinzipien der konduktometrischen, potentiometrischen und deadstop instrumentalanalytischen Methoden und die damit verbundenen wichtigsten Kenntnisse vom Mitverfasser des Buches, Dr. W. KUPFERSCHMID zusammengefaßt.

Das größte Verdienst des Buches besteht darin, daß es auf Grund der gesammelten praktischen Erfahrungen zur anspruchvollen Durchführung der in der Laboratoriumspraxis heute noch unentbehrlichen grundlegenden, klassischen Titrationsmethoden wertvolle Anweisung und Hilfe für den Praktiker gibt. In unserem Zeitalter der Verbreitung von schnellen instrumentalanalytischen Methoden, wird nämlich in zunehmenden Maße zur Eichung und Standardisierung auch die Anwendung der exaktesten analytischen Methoden benötigt. Zur Eichung der modernen instrumentellen analytischen Methoden von hoher Leistung, die mit viel kleinerer Streuung als die klassischen Methoden arbeiten, werden auch anspruchvollere Standards als die alten benötigt, deren Herstellung vor allem mit den klassischen volumetrischen Methoden zu realisieren ist. Im gespannten Tempo der Fachausbildung langt oft eben zur anspruchvollen Durchführung der klassischen volumetrischen Grundverfahren von grundlegender Wichtigkeit die Zeit nicht aus.

Es ist zu hoffen, daß das Buch einen großen Erfolg im Kreise der in Laboratorien arbeitenden Analytiker haben wird und jeden helfen wird, die konkrete Anleitungen zur Lösung gegebener Aufgaben suchen.

J. INCZÉDY

F. SZABADVÁRY: *Antoine Laurent Lavoisier. Der Forscher und seine Zeit. 1743—1794*

Akadémiai Kiadó, 1973. 245 Seiten

Die Wissenschaftsgeschichte hat bereits seit langem übereinstimmend, manchmal sogar in übertriebener Form festgestellt, daß LAVOISIER die bedeutendste Persönlichkeit der Geschichte der Chemie ist. In den fast zwei Jahrhunderten die seit seinem Tod verstrichen sind, wurde jedes rekonstruierbare Moment seines Lebens und Wirkens durch eine Reihe von Historikern zusammengetragen. Kann ein heutiger Forscher hier noch neues sagen?

Diese Frage wird durch die drei innerhalb der letzten zehn Jahren erschienenen wertvollen wissenschaftsgeschichtlichen Arbeiten eindeutig beantwortet. Obwohl diese nämlich in der Weise und Auffassung der Bearbeitung voneinander abweichen, stimmen sie darin überein, daß sie auf das ursprüngliche Lebenswerk LAVOISIERS zurückgreifen, um zu klären, wie die wissenschaftsgeschichtliche Bedeutung des großen französischen Wissenschaftlers in der zweiten Hälfte des XX. Jahrhunderts zu werten ist.

Der sowjetische Verfasser I. G. DORFMAN stellte 1962 mit sehr großer Präzisität und gründlichen kritischen Sinn zuverlässige Daten über das Leben LAVOISIERS zusammen.

Der Franzose Lucien SCHEELER stellte 1964 dem heutigen Publikum in volkstümlicher Weise den einstigen großen Sohn seiner Heimat vor. Die gut gewählten Textteile sind besonders wertvoll.

Die internationale LAVOISIER-Literatur wurde mit dem von Ferenc SZABADVÁRY im Jahre 1968 in ungarischer und fünf Jahre später in deutscher Sprache geschriebenen Buch wieder bereichert. Dieses Buch bringt nicht neue kleine biographische Momente, es bedeutet vielmehr einerseits wegen des plastischen Zeitbildes und anderseits dank der Bearbeitung von Original-Abhandlungen in moderner Anschauungsweise einen entscheidenden Fortschritt. Besonders hervorzuheben ist der gut leserliche Stil des Buches, bei gleichzeitiger streng logischer Struktur und fachlicher Verläßlichkeit.

Das Buch besteht im wesentlichen aus drei Hauptteilen: der erste Abschnitt befaßt sich mit der Tätigkeit LAVOISIERS im öffentlichen Leben wie er, als wissenschaftlich anerkann

ter Mann, gleichzeitig als Hauptzollpächter zu den bedeutenderen Finanzleuten des Landes gehörte.

Die wichtigsten und gelungensten sind jene Abschnitte des Buches, die sich mit den epochemachenden Resultaten seiner wissenschaftlichen Arbeit befassen, undzwar vor allem mit der großen »revolutionären« Umwandlung der Chemie.

In den letzten Abschnitten zeigt der Verfasser unvoreingenommen jene sozialen Umstände, die LAVOISIERS Lage vor und während der französischen Revolution bestimmten, und was schließlich dazu führte, daß die vor uns heute so hoch in Ehren stehende Revolution den unsterblichen Wissenschaftler unter die Guillotine schickte. Die Einzelnheiten der Hinrichtung und des Prozesses sind vielleicht ein wenig überbetont.

Das sorgfältig gewählte System der Literatur-Zitate die geschickt zusammengestellten chronologischen Tabellen sowie die kurzen aber das Wesentliche betonenden Biographien der im Buch erwähnten 60 Wissenschaftler und Politiker verdienen es, besonders hervorgehoben zu werden.

Z. SZŐKEFALVI-NAGY

E. SZABÓ und A. SIMONITS: *Aktivációs analízis (Aktivationsanalyse)*

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1973. 362 Seiten

Die Forderung nach quantitativer Bestimmung von Spurenelementen meldet sich gegenwärtig auf zahlreichen Gebieten der wissenschaftlichen Forschung und der Technik. Die Aktivationsanalyse sowie sonstige Hochleistungsverfahren der Analytik verdanken ihre besonders schnelle Entwicklung diesem Umstand.

Im vorliegenden Buch sind die Grundprinzipien der Aktivationsanalyse sowie — auf den vieljährigen Erfahrungen der Verfasser beruhend — die vielseitigen Möglichkeiten ihrer praktischen Anwendung zusammengefaßt, und zwar auf einem Niveau, das den auf verschiedenen Gebieten arbeitenden Forschern die Anwendung der Methode auf ihrem besonderen Gebiet erleichtert. Das Buch gliedert sich in sechs Abschnitte.

Im ersten Abschnitt werden die Grundbegriffe und prinzipiellen Zusammenhänge erörtert: Kernreaktion–Wirkungsquerschnitt, Kernreaktionen unter Neutronenbestrahlung, Zeitgesetze der Aktivierung, Methoden der Auswertung der Meßergebnisse, Berechnung der Empfindlichkeit der Methode unter Beachtung der verschiedenen störenden Wirkungen, sowie Überlegungen bezüglich der Optimalisierungsberechnungen der einzelnen Schritte des Verfahrens.

Der zweite Abschnitt enthält die Beschreibung des Aufbaus und des Funktionsprinzips der Strahlungsquellen für die Aktivationsanalysen. Dabei werden Fragen der Bestimmung des Teilchenflusses, der Selbstabschirmung und der Flußdepression behandelt. Die erörterten Strahlungsquellen sind Kernreaktoren, Beschleuniger und Isotopenquellen.

Der dritte Abschnitt beschreibt die mittels der verschiedenen Strahlungsquellen erzeugbaren radioaktiven Isotopen und ihre Verwendung in der Aktivationsanalyse. Die nuklearen Angaben der unter der Wirkung von Reaktorneutronen, 14 MeV-Neutronen und geladenen Teilchen verlaufenden Kernreaktionen, sowie ihre berechnete Empfindlichkeit unter gegebenen Versuchsparametern sind tabellarisch angeführt.

Der vierte Abschnitt behandelt die Grundprinzipien der Meßmethoden der radioaktiven Strahlung, d.h. die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Stoff. Der Aufbau der Detektoren, ihr Funktionsprinzip, ihre von der Meßtechnik geforderten Parameter sowie die Bearbeitungsverfahren der aus den Detektoren austretenden elektrischen Signale wird ausführlich beschrieben. Der Aufbau des entstehenden Gammaspektrums und die Verfahren zu seiner Auswertung werden ebenfalls behandelt.

Sofern die nuklearen Eigenschaften der zu messenden radioaktiven Probe sowie die elektrischen Parameter der Me Apparatur es gestatten, wird in der Aktivationsanalyse das zerstörungsfreie Verfahren angewendet; dieses kann in vielen Fällen vollautomatisch durchgeführt werden. Oft kann jedoch eine erhöhte Selektivität und Empfindlichkeit nur durch Zwischenschalten einer chemischen Trennung erfolgen. In der Aktivationsanalyse vorteilhaft anwendbare Trennverfahren, z.B. Extraktion, Chromatographie, elektrochemische Verfahren usw. werden im fünften Abschnitt ausführlich behandelt, wobei auch die Möglichkeiten der Automatisierung der Trennung erwähnt werden.

Im sechsten Abschnitt wird ein kurzer Überblick über den Vergleich verschiedener spurenanalytischer Verfahren gegeben.

Das Buch stellt eine wertvolle Hilfe für Forscher dar, die Aktivationsanalyse bereits verwenden bzw. andere Forschungsaufgaben mit dieser Methode lösen möchten.

O. GIMESI

INDEX

ANALYTICAL CHEMISTRY – ANALYTISCHE CHEMIE – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

HEGEDŰS, A. J. und ARATÓ, Á.: Elektrothermoanalytische Untersuchung hochreiner Aluminiumoxid-Fritten (mit besonderer Rücksicht auf das W–Al_2O_3–Ni System der Elektronenröhren). [Electrothermoanalysis of Aluminium Oxide Frits of High Purity (with Particular Consideration of the W–Al_2O_3–Ni System of Thermionic Valves)] 385

CHRISTOVA, R. and NONOVA, D.: Potentiometric Edta Titration of Molybdenum 433

GAÁL, J. and INCZÉDY, J.: Separation of Optical Isomers Using Ion Exchangers, I. Separation of the D- and L-Form of Treo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino propanediol-1,3 by Means of Partition Chromatography 439

PHYSICAL AND IN ORGANIC CHEMISTRY – PHYSIKALISCHE UND ANORGANISCHE CHEMIE – ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

JÓNÁS, K., SOLYMÁR, K. and ORBÁN, M.: Phase Analysis of Red Mud by Infrared Spectrophotometry 443

GYÖRGY, I. and FÖLDIÁK, G.: Radiation-Chemical Decomposition of Liquid Hexanes and Hexane Mixtures, II. 455

LISZI, J., SALAMON, T. and RATKOVICS, F.: Properties of Alcohol–Amine Mixtures, III Static Dielectric Properties of the Binary Mixtures *n*-Propylamine–*n*-Propanol and *n*-Butylamine–*n*-Butanol 467

ORGANIC CHEMISTRY – ORGANISCHE CHEMIE – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LENGYEL, I. and MARK, R. V.: The Reaction of an α-Lactam with Maleic Anhydride ... 475

RECENSIONES 481

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója. Műszaki szerkesztő: Zacsik Annamária

A kézirat nyomdába érkezett: 1974. II. 28. — Terjedelem: 9,1 (A/5) ív, 49 ábra

74.118 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

ACTA CHIMICA

ТОМ 81—вып. 4

РЕЗЮМЕ

Электротермоаналитическое исследование алюминийоксидфритта высокой чистоты (с особым вниманием на систему W-Al_2O_3-Ni электронных ламп)

А. Й. ХЕГЕДЮШ и А. А. АРАТО

Были исследованы электрическая проводимость и пробой между 1000—1700 °C с помощью вольфрамовых, платиновых и никелевых электродов. Были сняты кривые сила тока-температура и при постоянной температуре сила тока-время, сила тока-напряжение и сила тока-давление газов. Было установлено, что измеряемая проводимость состоит из плазменной, поверхностной и объемной проводимостей. Было указано, в каком случае какая из них доминирует. Анализируются электродные влияния, а также аномальная эмиссия вольфрамовой проволоки с покрытием Al_2O_3, подключенной либо положительно, либо отрицательно. Была исследована роль полупроводниковых свойств в утечке, причина перехода *n*-проводимости в *p*-проводимость и обратно, а также было найдено, что объемной и внутренней проводимостью можно пренебречь по сравнению с поверхностной и внешней проводимостью. Было установлено решающее влияние содержания остаточного кислорода, сорбированного вольфрамовой проволокой с покрытием Al_2O_3, на проводимость и пробой. Описываются те процессы, которые усиливают или ослабляют электропроводимость, т. е. повышают или уменьшают встраивание вольфрама в граничный слой зерен Al_2O_3. На основе выдвинутой гипотезы совершенно однозначно могут быть объяснены, а также критикуются некоторые положения и результаты. Эта гипотеза позволяет объяснить некоторые наблюдения в связи с утечкой и пробоем в системе катод-подогреватель при работе радио-лампр

Потенциометрическое титрование молибдена с помощью ЭДТУ

Р. КРИСТОВА и Д. НОНОВА

Как на основе теоретических соображений, так и экспериментально, было доказано что сульфатные ионы интерферируют при потенциометрическом титрвании ЭДТУ с помощью растворов $FeCl_3$. Таким образом, метод Нововой для обратного комплексометрического титрования молибдена был совершенствован, заменяя сульфат гидразина на гидрохлорид гидразина при восстановлении Mo(VI).

Метод может быть использован для определения количеств молибдена от одной до нескольких десятых миллиграмма. Стандартные отклонения равны 0,04 мг. Метод применим и в присутствии Al(III), Ж(VI), а также ионов двухвалентных металлов.

Разделение оптических изомеров с помощью ионообменников, I Разделение D- и L-форм трео-1-п-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 с помощью распределительной хроматографии

Й. ГААЛ и Й. ИНЦЕДИ

Был разработан метод хроматографического разделения оптически активных D- и L-форм трео-1-п-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3, используя анионно-обменную колонку D-тартарата и этилацетат в качестве элюента.

Применение инфракрасной спектроскопии для фазового анализа красного шлама

К. ЙОНАШ, К. ШОЙМАР и Ф-НЕ ОРБАН

Метод ИК спектроскопии, разработанный ранее авторами для количественного фазового анализа бокситов, применялся в настоящей работе для фазового анализа красного шлама. На основе калибровочных кривых, снятых со смесями бокситов с промышленным красным шламом определенного состава, было измерено количество неразработанного бёмита в красном шламе. Метод может быть использован для определения содержания невыработанного каолина в пульпе, освобожденной предварительно от кремневой кислоты, а также содержания гидраргиллита, образующегося при гидролизе красного шлама. На основе калибровочных кривых смесей промышленных содалитных и канкринитных красных шламов, снятых при 1105 и 625 $см^{-1}$, может быть определено содержание канкринита. Обсуждается возможность определения гетита и алюмогетита в красных шламах.

Радиационно-химическое разложение жидкофазных гексанов и их смесей, II

γ Радиолиз двухкомпонентных гексановых смесей

И. ДЬЁРДЬ и Г. ФЁЛЬДИАК

Радиационно-химические выходы водорода и осколков C_1 — C_4, образующихся пр γ-облучении двухкомпонентных гексановых смесей, были измерены в зависимости от состав смесей. Измеренные величины G для больши нства смесей и продуктов отличаются от выхо дов, рассчитанных на основе правила аддитивности смешения.

Экспериментальные результаты были интерпретированы на основе процессов передачи энергии электронного возбуждения и/или переноса положительного заряда, протекающих между компонентами. В результате этих процессов стационарная концентрационная доля «активированных» молекул, первоначально образующихся в соотношении с электронной долей из гексанов смеси, изменяется.

На основе кривых состав-величина G можно заключить, что в ходе процессов переноса гексан с более высоким потенциалом ионизации фигурирует в качестве «донора», а с меньшим ионизационным потенциалом — в качестве «акцептора». В случае же гексанов с почти одинаковыми ионизационными потенциалами, гексан, содержащий большее число метильных групп и, таким образом, разлагающийся под влиянием облучения с относительно большим выходом углеводородов, будет служить «акцептором». Наблюдаемые явления были отнесены к процессам переноса и равновесия мономолекулярного разложения.

Свойства смесей спиртов с аминами, III

Статические диэлектрические свойства бинарных смесей н-пропиламина с н-пропанолом и н-бутиламина с н-бутанолом

Я. ЛИСИ, Т. ШАЛАМОН и Ф. РАТКОВИЧ

Были исследованы при 25 °С статические диэлектрические свойства жидких бинарных смесей н-пропиламина с н-пропанолом и н-бутиламина с н-бутанолом. Экспериментально были определены статическая диэлектрическая постоянная, постоянная диэлектрических потерь и плотность в зависимости от состава системы. Полученные результаты интерпретируются на основе образования смешанных ассоциатов (из амина и спирта) с составом 1 : 1, способных и к электролитической диссоциации.

Реакция α-лактама с малеиновым ангидридом

И. ЛЕНДЬЕЛ и Р. В. МАРК

1-(1-Адамантил)-3-трет-бутилазиридинон-2 (VI) реагирует с малеиновым ангидридом, давая N-(1-адамантил)-малеаминовую кислоту (VII), pivalaldehyde and carbon monoxide, триметилуксусный альдегид и окись углерода, вместо циклоаддуктов. Экспериментальные данные свидетельствуют о многоступенчатом механизме, включающем в себя декарбонилирование, катализированное кислотами и гидролиз.

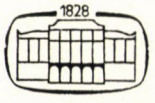
ACTA ALIMENTARIA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

publishes original papers in the field of food science and technology (physico-chemistry, chemistry, analysis, biology, microbiology, enzymology, engineering, automation and economics related to fundamental principles of the production, preparation, preservation, packaging and examination of foods) in English.

Contributions to ACTA ALIMENTARIA are regularly abstracted or indexed in all reference journals.

ACTA ALIMENTARIA is as a rule a quarterly. Four issues make up a volume of some 400 to 500 pages yearly.
Subscription rate per volume: US $32.00



AKADÉMIAI KIADÓ
Publishing House of the
Hungarian Academy of Sciences
BUDAPEST

AKADÉMIAI KIADÓ, H-1363 Budapest P.O.B. 24

☐ Please enter my/our subscription for ACTA ALIMENTARIA for one volume

☐ Please enter a standing order for ACTA ALIMENTARIA beginning with

DATE . . . . . .

☐ Please send a specimen-copy free of charge

NAME . . . . . .

ADDRESS . . . . . .

JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS

An international forum for communications on thermal investigations

Journal of THERMAL ANALYSIS has an international Editorial Board, the members of which are distinguished specialists from all over the world.

AIMS AND SCOPE

The main subjects covered are: thermogravimetry, derivative thermogravimetry, differential thermal analysis, dilatometry, differential scanning calorimetry, thermometry, evolved gas detection, evolved gas analysis, multiple techniques and miscellaneous thermal methods (including the thermal method with various instrumental techniques), instrumentation for the thermal method. Papers dealing with these subjects are published in the following sections: Original Research Papers, Short Communications, Special Reviews, Bibliography Section, Modern Instruments. The Special Reviews section is reserved for papers that have been published in greater detail in some journal for a special branch of scientific field or industry.

Papers submitted to the journal may deal with any field of chemistry, metallurgy or mineralogy, e.g. they may deal with inorganic, organic or polymeric materials and they may cover biochemical, mineralogical or metallurgical applications.

Journal of THERMAL ANALYSIS is published bimonthly comprising about 720 pages per year. **Size:** 17×25 cm. Subscription rates per volume: US $32.00

Journal of THERMAL ANALYSIS is published jointly by

AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest

HEYDEN & SON LIMITED
London

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is $ 32.00 a volume.

Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Account No. 218 10990) or with representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de $ 32.00 par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Compte-courant No. 218 10990) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпуска составляют один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 112/91 Műegyetem

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена — $ 32.00 за том.

Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (1389 Budapest 62, P.O.B. 149. Текущий счет № 218 10990) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Reviews of the Hungarian Academy of Sciences are obtainable at the following addresses:

ALBANIA

Drejtorija Qändrone e Pärhapjes
dhe Propagandimit të Librit
Kruga Konferenca e Päzes
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sydney

AUSTRIA

GLOBUS
Höchstädtplatz 3
A-1200 Wien XX

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St.-Jean
Bruxelles

BULGARIA

HEMUS
11 pl Slaveikov
Sofia

CANADA

Pannonia Books
2, Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. 88

CZECHOSLOVAKIA

Artia
Ve Směčkách 30
Praha 2
Poštovní Novinová služba
Dovoz tisku
Vinohradská 46
Praha 2
Mad'arská Kultura
Václavské nám. 2
Praha 1
SLOVART A. G.
Gorkého
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nörregade 6
Copenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation
et Librairie
48, rue Gay-Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16
Leipzig 701
Zeitungsvertriebsamt
Fruchtstraße 3—4
1004 Berlin

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Blackwell's Periodicals
Oxenford House
Magdalen Street
Oxford
Collet's Subscription Import
Department
Dennington Estate
Wellingsborough, Northants.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
4—5 Fitzroy Square
London W. 1

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Hind Book House
66 Babar Road
New Delhi 1

ITALY

Santo Vanasia
Via M. Macchi 71
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze
Techna
Via Cesi 16.
40125 Bologna

JAPAN

Kinokuniya Book-Store Co. Ltd.
826 Tsunohazu 1-chome
Shinjuku-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo-Central

KOREA

Chulpanmul
Phenjan

NORWAY

Tanum-Cammermeyer
Karls Johansgt 41—43
Oslo 1

POLAND

RUCH
ul. Wronia 23
Warszawa

ROUMANIA

Cartimex
Str. Aristide Briand 14—18
Bucureşti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaya Kniga
Moscow G—200

SWEDEN

Almquist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
S—101 20 Stockholm

USA

F. W. Faxon Co. Inc.
15 Southwest Park
Westwood Mass. 02090
Stechert Hafner Inc.
31. East 10th Street
New York, N. Y. 10003

VIETNAM

Xunhasaba
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Mišića broj
Novi Sad
Jugoslavenska Knjiga
Terazije 27
Beograd