

Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln, D-5 Köln, Luxemburgerstr. 116,  
BRD

## **Kernresonanzspektroskopische Mikrostrukturanalyse von Vinylchlorid-Propen-Copolymeren, 2\***

### **NMR-spektroskopische Bestimmung der Taxieparameter aus den Häufigkeiten konfigurativer Triaden**

Günter Sielaff\*\* und Dieter O. Hummel

(Eingangsdatum: 7. August 1973)

#### **ZUSAMMENFASSUNG:**

Copolymere aus Vinylchlorid (VC) und Propen (P) wurden durch hochauflösende magnetische Protonenresonanz bei 100 MHz untersucht. Die Methylresonanz der P-Einheiten und die entkoppelte Methinresonanz der VC-Einheiten konnten anhand eines graphischen Trennverfahrens konfigurativen Triaden zugeordnet werden.

Es wurde eine graphische Darstellung entwickelt, die sowohl die Werte der Cotaxieparameter  $\Sigma_s$  und  $\Sigma_p$  liefert als auch ein Test für das „ultimate model“ ist. Aus der Abhängigkeit der Cotaxieparameter von der Polymerisationstemperatur konnten die Aktivierungsenthalpien der taktischen Wachstumsschritte ermittelt werden.

#### **SUMMARY:**

Copolymers from vinylchloride (VC) and propene (P) were investigated by high resolution proton magnetic resonance at 100 MHz. The methyl resonance of P units and the methine resonance of VC units in the decoupled spectra were assigned to configurational triads by the aid of a graphical separation method.

A plot was developed to determine the cotacticity parameters  $\Sigma_s$  and  $\Sigma_p$ ; in addition, the “ultimate model” has been checked by this method. Using the dependence of the cotacticity parameters on polymerization temperature the activation enthalpies of tactic propagation steps have been determined.

#### *Einleitung*

Die Beobachtbarkeit molekularer Symmetrien anhand der NMR-Spektroskopie beruht auf zwei Effekten:

---

\* 1. Mitteilung: cf.<sup>1</sup>.

\*\* Neue Adresse: Fa. E. Merck, D-61 Darmstadt 2, Postfach 4119, BRD.

(a) Isotope in magnetisch unterschiedlichen Positionen innerhalb einer Molekel beeinflussen im allgemeinen als magnetisch nicht-äquivalente Teile eines Spinsystems das NMR-Spektrum in charakteristischer Weise. So sind die Protonen in meso- und racemischen Methylengruppen der Vinylpolymeren meist eindeutig durch die Art ihrer Multipletts zuzuordnen; liegt keine vicinale Kopplung vor, dann werden die Protonen racemischer  $\text{CH}_2$ -Gruppen als  $\text{AA}'$ -Spinsystem ein Singulett hervorrufen, die in meso- $\text{CH}_2$ -Gruppen hingegen als AB-Spinsystem zu einem Quartett führen.

(b) Darüber hinaus können die Zentren der beiden Resonanzen bei verschiedenen Feldstärken auftreten, bedingt durch unterschiedliche Abschirmungsbeiträge sowohl von anisotropen Bindungen als auch durch unterschiedliche induktive Substituenteneffekte. Benachbarte Verknüpfungen in der Kette bedingen oft weitere Verschiebungsdifferenzen; dann werden längere konfigurations Sequenzen beobachtbar.

Aus Symmetriegründen weist die Resonanz von Isotopen, die (direkt oder über weitere Molekelgruppen) an ein stereoisomeres Zentrum gebunden sind, Einflüsse von  $n$ -aden mit ungeradem  $n$  auf, während Isotope, die an symmetrische Ketten-C-Atome gebunden sind, als Zentren von  $n$ -aden mit geradem  $n$  nachweisbar sind. Aus diesem Grund werden in der Methylresonanz der Propen(P)-Einheiten sowie der Methinresonanz der Vinylchlorid(VC)-Einheiten von Vinylchlorid-Propen-Copolymeren (VC-P-Copolymeren) in erster Linie Effekte konfigurativer Triaden zu erwarten sein.

### *Konfigurative Triaden mit zentraler Vinylchlorid-Einheit*

In der vorangegangenen Publikation<sup>1</sup> wurde bei der Interpretation des Methinspektrums der VC-Einheiten unter Methylenentkopplung festgestellt, daß die Resonanzen der  $\overline{\text{AAB}}$ -Triade in VC-P-Copolymeren auf zwei getrennte Peaks verteilt sind; hier liegt also eine konfigurative Aufspaltung vor. Maximal sind vier Peaks für die konfigurativen Triaden  $\overline{\text{A}_\nu\text{A}_\mu\text{B}}$  ( $\nu$  und  $\mu$  geben die Art der taktischen Verknüpfung an) zu erwarten. Tatsächlich findet man im Spektrum höchster Auflösung einer Probe hohen Propengehalts (Abb. 1) je eine Schulter an der Niederfeldflanke von Peak 3, deren Lage nicht mit der der  $\text{A}_m\text{A}_m\text{A}$ -Triade zusammenfällt ( $m$ =meso), und bei Peak 2 eine Schulter an der Flanke zu höherem Feld hin. Führt man eine Zerlegung des Peaks 3 derart durch, daß man zunächst die bekannte Lage und Intensität des  $\text{A}_m\text{A}_m\text{A}$ -Peaks im Curve Resolver eingibt, so lassen sich anschließend zwei weitere Peaks 3a und 3b hinzufügen, bis optimale Anpassung zwischen

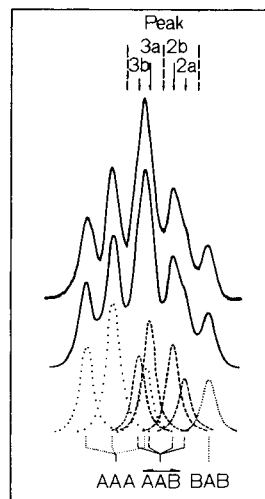


Abb. 1. Zerlegung der  $\text{CHCl}_3$ -Resonanz eines Vinylchlorid-Propen-Copolymeren mit hohem Propen-Gehalt in  $\overline{\text{A}}_v\text{A}_\mu\overline{\text{B}}$ -Triaden.

synthetisierter Kurve und dem Meßspektrum erreicht ist. Zusammen mit der Zerlegung von Peak 2 sind also vier  $\overline{\text{A}}\text{A}\overline{\text{B}}$ -Peaks zu erhalten. Die planimetrische Auswertung ihrer relativen Intensitäten  $I^*$  ist für die Copolymeren höheren Propengehalts in Tab. 1 gegeben. Zum Vergleich mit den in der vorangegangenen Publikation<sup>1</sup> ermittelten Intensitäten von Peak 2 und Peak 3 (ohne  $\text{A}_m\text{A}_m\text{A}$ -Anteil) von 0,44 und 0,56 sind in den beiden letzten Spalten in Tab. 1 auch die hier erhaltenen Summen der entsprechenden Peakflächen angeführt. Die Mittelwerte zeigen gute Übereinstimmung mit den genannten Werten.

Tab. 1. Relative Intensitäten der  $\overline{\text{A}}_v\text{A}_\mu\overline{\text{B}}$ -Triaden.

Probe <sup>1</sup> Nr.	$I_{3b}^*$	$I_{3a}^*$	$I_{2b}^*$	$I_{2a}^*$	$I_3^*$	$I_2^*$
13	0,233	0,323	0,277	0,166	0,556	0,443
12	0,222	0,336	0,266	0,176	0,558	0,442
11	0,211	0,345	0,274	0,170	0,556	0,444
10	0,216	0,339	0,267	0,178	0,555	0,445
9	0,225	0,343	0,272	0,160	0,568	0,432
8	0,213	0,322	0,277	0,188	0,535	0,465
Mittel	0,220	0,335	0,272	0,173	0,556	0,444

Bevor eine Zuordnung der  $\overline{\text{A}}_v\text{A}_\mu\overline{\text{B}}$ -Triaden getroffen werden kann, sollen zuvor die Ausdrücke für ihre Auftrittswahrscheinlichkeiten gegeben werden.

Man bezeichnet im ultimate model<sup>2,3,4</sup>  $\sigma_{XY}$  als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine meso-Verknüpfung zwischen einem Kettenende X und einem sich anlagernden Y entsteht (X,Y=A oder B). Berücksichtigt man, daß in Wahrscheinlichkeitsausdrücken konfigurativer Sequenzen stets die Summe oder das Produkt aus  $\sigma_{AB}$  und  $\sigma_{BA}$  auftritt, so folgt mit

$$\Sigma_s = \sigma_{AB} + \sigma_{BA} \quad (1a)$$

$$\Sigma_p = \sigma_{AB} \cdot \sigma_{BA} \quad (1b)$$

für die Wahrscheinlichkeiten der  $\overline{A}A_\mu\overline{B}$ -Triaden

$$p(\overline{A_r}\overline{A_r}\overline{B}) = p(\overline{AAB})(1 - \sigma_{AA})(2 - \Sigma_s)/2 \quad (2a)$$

$$p(\overline{A_r}\overline{A_m}\overline{B}) = p(\overline{AAB})(1 - \sigma_{AA})\Sigma_s/2 \quad (2b)$$

$$p(\overline{A_m}\overline{A_r}\overline{B}) = p(\overline{AAB})\sigma_{AA}(2 - \Sigma_s)/2 \quad (2c)$$

$$p(\overline{A_m}\overline{A_m}\overline{B}) = p(\overline{AAB})\sigma_{AA}\Sigma_s/2 \quad (2d)$$

Die Indices der Triaden haben folgende Bedeutung:

m: meso	} Verknüpfung zwischen gleichen Monomeren,
r: racemische	
$\tilde{m}$ : meso	} Verknüpfung zwischen ungleichen Monomeren.
$\tilde{r}$ : racemische	

Aus Gl. (2) ergibt sich

$$p(\tilde{r}\tilde{r}) \equiv p(\overline{A_r}\overline{A_r}\overline{B})/p(\overline{AAB}) = (1 - \sigma_{AA})(1 - \Sigma_s/2) \quad (3a)$$

$$p(\tilde{r}\tilde{m}) \equiv p(\overline{A_r}\overline{A_m}\overline{B})/p(\overline{AAB}) = (1 - \sigma_{AA})\Sigma_s/2 \quad (3b)$$

$$p(\tilde{m}\tilde{r}) \equiv p(\overline{A_m}\overline{A_r}\overline{B})/p(\overline{AAB}) = \sigma_{AA}(1 - \Sigma_s/2) \quad (3c)$$

$$p(\tilde{m}\tilde{m}) \equiv p(\overline{A_m}\overline{A_m}\overline{B})/p(\overline{AAB}) = \sigma_{AA}\Sigma_s/2 \quad (3d)$$

Trägt man diese Größen gegen  $\Sigma_s$  auf, so müssen die vier Peakflächen 2a, 2b, 3a und 3b als Horizontalen die Geraden der Wahrscheinlichkeiten über

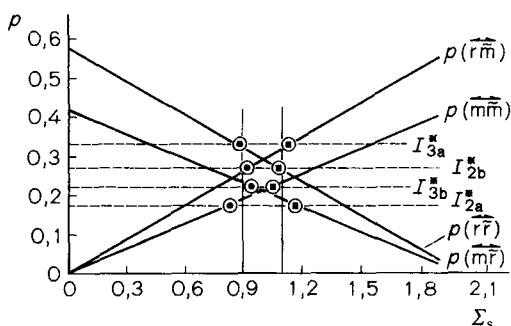


Abb. 2. Darstellung zur Bestimmung von  $\Sigma_s$  und der Zuordnung der  $\overline{A_v}A_\mu\overline{B}$ -Triaden (s. Gl. (3)).

genau einem  $\Sigma_s$ -Wert schneiden, wenn das ultimate model erfüllt ist. Diese Darstellung ist jedoch, wie Abb. 2 zeigt, symmetrisch zu  $\Sigma_s=1$ ; man erhält also stets zwei  $\Sigma_s$ -Werte, hier  $\Sigma_s=0,90 \pm 0,08$  und  $1,10 \pm 0,08$ . Deshalb sind zwei Zuordnungen denkbar:

falls $\Sigma_s=0,90$				falls $\Sigma_s=1,10$				
Peak	3b	3a	2b	2a	3b	3a	2b	2a
Triade	$\overline{A_m A_r B}$	$\overline{A_r A_r B}$	$\overline{A_r A_m B}$	$\overline{A_m A_m B}$	$\overline{A_m A_m B}$	$\overline{A_r A_m B}$	$\overline{A_r A_r B}$	$\overline{A_m A_r B}$

Beiden ist gemeinsam, daß die cotaktischen Verknüpfungen den entscheidenden Beitrag zu den Verschiebungsunterschieden liefern, während die Taxie der AA-Verknüpfung nur einen geringen Unterschied hervorruft. Eine Entscheidung darüber, welche der beiden alternativen Zuordnungen richtig ist, kann erst durch Hinzuziehung weiterer Kriterien getroffen werden.

### Konfigurative Triaden mit zentraler Propen-Einheit

Es konnte gezeigt werden<sup>1</sup>, daß die Methylresonanz in den VC-P-Copolymerspektren in drei Dubletts auftrennbar ist, die offenbar nicht durch kompositive Triaden zu interpretieren sind. Zur Analyse läßt sich analog dem oben<sup>1</sup> erläuterten Verfahren das Gleichungssystem ansetzen:

$$I_i^* = \alpha_i p^*(ABA) + \beta_i p^*(\overline{ABB}) + \gamma_i p^*(BBB) \quad (4)$$

wobei  $I_i^*$  die relative Intensität des i-ten Peakdubletts ( $i=1,2,3$ ) ist. Unter der – trivialen – Annahme, daß  $p^*(BBB)$  für die untersuchten Copolymerzusammensetzungen vernachlässigbar klein ist<sup>1</sup>, folgt aus Gl. (4):

$$I_i^*/p^*(ABA) = \alpha_i + \beta_i p^*(\overline{ABB})/p^*(ABA) \quad (5)$$

Bestimmt man in erster Näherung die auf alle Triaden mit zentralem B bezogenen Wahrscheinlichkeiten  $p^*(...)$  aus den Copolymerisationsparametern nach  $p^*(B) = p(B)/p(B)$ , so ist in der Auftragung von  $I_i^*/p^*(ABA)$  gegen  $p^*(\overline{ABB})/p^*(ABA)$  eine quantitative Bestimmung und Zuordnung der Triaden  $\overline{ABB}$  und ABA zu den Methylubletts möglich. In Tab. 2 sind die aus der Zerlegung der Methylresonanz erhaltenen relativen Dublettintensitäten für einige Proben mit mittlerem Propengehalt aufgeführt. Die Numerierung der Dubletts erfolgte in Richtung abnehmender  $\delta$ -Werte ihrer Zentren. Die Steigungen der Geraden, die entstehen müssen, wenn die Annahme richtig ist, geben den Anteil von  $\overline{ABB}$  zu den Peaks und die Achsenabschnitte den Anteil

Tab. 2. Relative Dublettintensitäten einiger Vinylchlorid-Propen-Copolymere (s. Abb. 11 in <sup>1</sup>).

Probe <sup>1</sup> Nr.	$I_1^*$	$I_2^*$	$I_3^*$
5	0,290	0,541	0,169
8	0,262	0,550	0,188
9	0,274	0,552	0,174
10	0,281	0,557	0,162
11	0,269	0,572	0,159

von ABA. Aus Abb. 3 folgt, daß alle drei Geraden innerhalb der Meßgenauigkeit die Steigung 0 haben und somit die Triade  $\overline{ABB}$  erwartungsgemäß nicht in meßbarer Konzentration in Copolymeren des untersuchten Zusammensetzungsbereichs auftritt. Die Achsenabschnitte der Geraden liefern die Anteile  $\alpha_1 = 0,275 \pm 0,020$ ,  $\alpha_2 = 0,560 \pm 0,020$  und  $\alpha_3 = 0,175 \pm 0,020$  der Triade ABA zu den drei Dubletts. Damit ist gesichert, daß die Aufspaltung durch unterschiedliche konfigurative Einflüsse innerhalb der ABA-Triade zustande kommt.

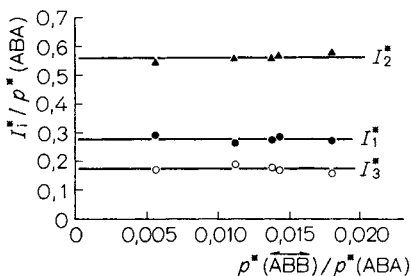


Abb. 3. Darstellung zur Bestimmung der Triadenanteile und deren Zuordnung zu den drei Methyldubletts in den Vinylchlorid-Propen-Copolymerspektren.

Die Wahrscheinlichkeiten für die  $A_\nu B_\mu A$ -Triaden sind gegeben durch

$$p(A_{\bar{m}} B_{\bar{m}} A) = p(ABA) \Sigma_p \quad (6a)$$

$$p(\overline{A_{\bar{m}} B_{\bar{r}} A}) = p(ABA) (\Sigma_s - 2 \Sigma_p) \quad (6b)$$

$$p(A_{\bar{r}} B_{\bar{r}} A) = p(ABA) (1 - \Sigma_s + \Sigma_p) \quad (6c)$$

sowie

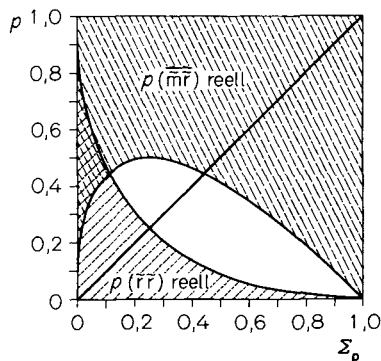
$$p(\tilde{m} \tilde{m}) = p(A_{\bar{m}} B_{\bar{m}} A) / p(ABA) = \Sigma_p \quad (7a)$$

$$p(\tilde{m} \tilde{r}) = p(\overline{A_{\bar{m}} B_{\bar{r}} A}) / p(ABA) = \Sigma_s - 2 \Sigma_p \quad (7b)$$

$$p(\tilde{r} \tilde{r}) = p(A_{\bar{r}} B_{\bar{r}} A) / p(ABA) = 1 - \Sigma_s + \Sigma_p \quad (7c)$$

Trägt man diese Wahrscheinlichkeiten gegen  $\Sigma_p$  auf, so erhält man eine Gerade für  $p(\tilde{m} \tilde{m})$  und je eine Geradenschar für  $p(\tilde{m} \tilde{r})$  und  $p(\tilde{r} \tilde{r})$  mit  $\Sigma_s$  als Parameter (Abb. 4).

Abb. 4. Abhängigkeit der konfigurativen A<sub>v</sub>B<sub>μ</sub>A-Triaden von  $\Sigma_p$ ; lang gestrichelte Linien für  $p(\tilde{m}\tilde{r})$ , kurz gestrichelte Linien für  $p(\tilde{r}\tilde{r})$  mit  $\Sigma_s$  als Parameter; ausgezogene Gerade für  $p(\tilde{m}\tilde{m})$ . Die ausgezogenen Kurven begrenzen den reellen Wertebereich für  $p(\tilde{m}\tilde{r})$  und  $p(\tilde{r}\tilde{r})$ .



Der Bereich physikalisch sinnvoller Werte von  $\Sigma_s$  und  $\Sigma_p$  wird begrenzt durch die Bedingungen  $0 \leq \Sigma_p \leq 1$ ,  $0 \leq \Sigma_s \leq 1 + \Sigma_p \leq 2$  und  $\Sigma_s^2 \leq 4\Sigma_p$ . Daraus folgt für die reellen Bereiche von  $p(\tilde{m}\tilde{r})$  und  $p(\tilde{r}\tilde{r})$ :

$$p(\tilde{m}\tilde{r}) \geq 2\sqrt{\Sigma_p} - 2\Sigma_s \quad (8a)$$

$$p(\tilde{r}\tilde{r}) \leq 1 + \Sigma_p - 2\sqrt{\Sigma_p} \quad (8b)$$

$p(\tilde{m}\tilde{m})$  ist für alle möglichen  $\Sigma_p$ -Werte reell. Die Begrenzungskurven Gl. (8) sind in Abb. 4 ausgezogen.

Trägt man in dieser Darstellung die Dublettintensitäten  $I^*$  als Horizontalen ein, so sollten diese alle über einem  $\Sigma_p$ -Wert die Wahrscheinlichkeitsgeraden Gl. (7) derart in den reellen Bereichen schneiden, daß aus den beiden Geradenscharen genau zwei mit gleichem  $\Sigma_s$ -Wert ausgewählt werden. Auf diese Weise sind sowohl  $\Sigma_s$  als auch  $\Sigma_p$  gleichzeitig bestimmbar. Wie Abb. 5 in dem

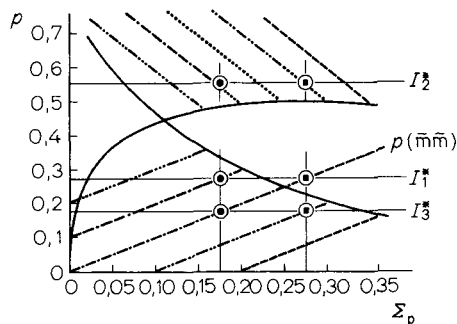


Abb. 5. Darstellung zur Bestimmung von  $\Sigma_s$  und  $\Sigma_p$  (Ausschnitt aus Abb. 4).  $\Sigma_s = 1,20$  (-----),  $1,10$  (----),  $1,00$  (.....),  $0,90$  (-----) und  $0,80$  (-----).

hier interessierenden Ausschnitt aus Abb. 4 zeigt, erhält man wiederum wegen der Symmetrie von Gl. (7) zu  $\Sigma_s = 1$  zwei Wertepaare der gesuchten Parameter. Mit ihnen sind die folgenden alternativen Zuordnungen verbunden:

	falls $\begin{cases} \Sigma_s = 0,900 \pm 0,040 \\ \Sigma_p = 0,175 \pm 0,010 \end{cases}$				falls $\begin{cases} \Sigma_s = 1,100 \pm 0,040 \\ \Sigma_p = 0,275 \pm 0,010 \end{cases}$		
Peak	3	2	1		3	2	1
Triade	$A_m B_m A$	$\overleftarrow{A_m B_r A}$	$A_r B_r A$		$A_r B_r A$	$\overleftarrow{A_m B_r A}$	$A_m B_m A$

Die Übereinstimmung der beiden alternativen  $\Sigma_s$ -Werte mit den bei der Analyse der  $\text{CHCl}$ -Resonanz ermittelten Werten spricht für die Genauigkeit der Peakzerlegung. Faßt man die beiden Definitionsgleichungen Gl. (1a) und (1b) für  $\Sigma_s$  und  $\Sigma_p$  zusammen, so folgt

$$\left. \begin{matrix} \sigma_{AB} \\ \sigma_{BA} \end{matrix} \right\} = (\Sigma_s/2) \pm (\Sigma_s^2 - 4\Sigma_p)^{1/2}/2 \quad (9)$$

Damit erhält man für  $\Sigma_s = 0,900$  und  $\Sigma_p = 0,175$  die Werte  $\sigma_{AB}, \sigma_{BA} = 0,616$  oder  $0,284$  und für  $\Sigma_s = 1,100$  und  $\Sigma_p = 0,275$  die Werte  $\sigma_{AB}, \sigma_{BA} = 0,716$  oder  $0,384$ . Neben der noch offenen Entscheidung über das richtige Wertepaar  $\Sigma_s, \Sigma_p$  können statistische Überlegungen auch bei der Zuordnung der  $\sigma_{XY}$ -Werte nicht weiterhelfen.

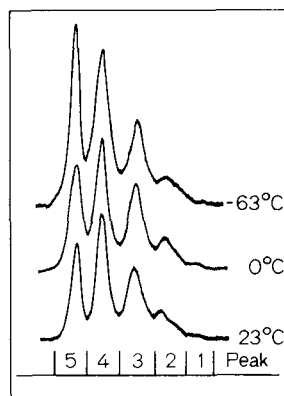
Ein Kriterium in dieser Hinsicht läßt sich finden, wenn man die entgegengesetzten induktiven Effekte der Substituenten von Vinylchlorid und Propen berücksichtigt. Sieht man die Partialladungen  $\delta^-$  am Cl-Atom und  $\delta^+$  an der  $\text{CH}_3$ -Gruppe neben den sterischen Behinderungen als die entscheidenden Wechselwirkungen an, die zu bestimmten Orientierungen der Asymmetriezentren am Ende einer wachsenden Kette führen, so lassen sich die Taxieparameter qualitativ interpretieren. Bestehen beispielsweise die beiden letzten Glieder aus VC-Einheiten, so werden bei der Anlagerung einer weiteren Monomereinheit (VC oder P) sowohl die elektrostatische Abstoßung als auch die sterische Behinderung zwischen den Cl-Atomen in der gleichen Richtung wirken und die racemische Anordnung begünstigen. Dies ist mit dem Wert von  $0,42$  für  $\sigma_{AA}$  vereinbar. Solche abstoßenden Wechselwirkungen wurden bereits für die Rotationsisomeren der einfachsten Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate<sup>5,6</sup> sowie für die Homopolymeren PVC und PP<sup>6,7</sup> herangezogen.

Betrachtet man eine wachsende Kette, an deren Ende sich eine VC-P-Sequenz befindet, so erscheint eine elektrostatische Anziehung zwischen den Substituenten Cl und  $\text{CH}_3$  plausibel. Diese Wechselwirkung konkurriert mit der sterischen Behinderung. Es sollte deshalb eine Anordnung begünstigt sein, in der sich die Substituenten möglichst nahe kommen, ohne zu überlappen. Bei Anlagerung einer weiteren Monomereinheit bildet sich dann eine meso-Struktur zwischen VC und P aus, die allerdings von der planaren Konformation ab-



weicht; die Copolymerkette wird an dieser Stelle gewinkelt sein. Diese Überlegung führt dazu, den größeren der beiden alternativen  $\Sigma_s$ -Werte wegen der mit ihm verbundenen höheren Wahrscheinlichkeit für coisotaktische Verknüpfungen als richtig anzusehen. Insbesondere dürfte der Wert von  $\sigma_{XY}=0,716$  der Verknüpfung ...—VC-P zuzuordnen sein, d. h.  $\sigma_{AB}=0,716$ . Damit ergeben sich die in Abb. 6 dargestellten Zuordnungen. Anziehende Wechselwirkungen wurden ebenfalls zur Interpretation von Methylstyrol-Acrylnitril<sup>8</sup>- und Styrol-Methacrylat<sup>9</sup>-Copolymeren sowie von Propylchlorid<sup>5</sup> vorgeschlagen.

Abb. 6. Entkoppelte CHCl-Resonanz dreier Vinylchlorid-Propen-Copolymere etwa gleicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.



Es bleibt zu klären, warum sich die Coisotaxieparameter  $\sigma_{AB}$  und  $\sigma_{BA}$  so erheblich unterscheiden. Hier muß zunächst beachtet werden, daß eine endständige P-Einheit mit hoher Wahrscheinlichkeit eine VC-Einheit als Vorgänger in der wachsenden Kette hat. Die Bevorzugung der racemischen Anordnung bei Anlagerung einer weiteren VC-Einheit ( $\sigma_{BA}=0,384$ ) könnte dann durch die bereits bestehende elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Substituenten der ...—VC-P-Sequenz erklärt werden, indem hier die sterische Behinderung gegenüber der verringerten elektrostatischen Anziehung zwischen  $\text{CH}_3$  und dem Cl der anwachsenden VC-Einheit überwiegt.

### Die Temperaturabhängigkeit der Taxieparameter

Die Vorstellung der behinderten Rotation zwischen vorletzter und letzter Einheit am Ende einer wachsenden Kette läßt erwarten, daß mit steigender Polymerisationstemperatur der Unterschied zwischen racemischer und meso-Verknüpfungswahrscheinlichkeit vermindert wird: Die Lebensdauer der Konformer mit niedriger innerer Energie verkürzt sich mit zunehmender thermi-

scher Energie des Systems, und bei hinreichend hohen Temperaturen werden alle Orientierungen gleich wahrscheinlich.

Die Spektren der bei 0°C hergestellten Proben sollen im folgenden mit denen zweier Copolymerreihen verglichen werden, die bei -63°C und +23°C unter sonst gleichen Bedingungen<sup>1</sup> polymerisiert wurden. Aus der CHCl-Resonanz im entkoppelten Copolymerspektrum kann mit dem Intensitätsverhältnis  $I_4/I_5$  der Peaks 4 und 5 in Abb. 6 der Parameter  $\sigma_{AA}$  bestimmt werden. Es ist

$$I_4/I_5 = 2\sigma_{AA}/(1 - \sigma_{AA}) \quad (10a)$$

oder

$$\sigma_{AA} = \frac{I_4/I_5}{2 + I_4/I_5} \quad (10b)$$

Die nach Gl. (10) berechneten Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie geben die oben erwähnte Zunahme der Konformeren höherer innerer Energie mit steigender Temperatur zur Gleichverteilung ( $\sigma_{AA}=0,5$ ) hin wieder.

Tab. 3. Taxie der VC-VC-Verknüpfungen in VC-P-Copolymeren in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (VC = Vinylchlorid, P = Propen).

Polymerisations- temperatur	$\sigma_{AA}$
-63°C	0,33 ± 0,03
0°C	0,42 ± 0,02
+23°C	0,48 ± 0,03

Die Temperaturabhängigkeit des Cotaxieparameters  $\Sigma_s$  ist sowohl aus der CHCl- als auch aus der CH<sub>3</sub>-Resonanz entnehmbar; letztere liefert auch  $\Sigma_p$ . Für die Peaks 2 und 3 der Methinresonanz gilt mit der oben getroffenen Zuordnung

$$\begin{aligned} I_2^* &= p^*(\vec{r}\vec{r}) + p^*(\vec{m}\vec{r}) \\ &= (1 - \sigma_{AA})(2 - \Sigma_s)p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{B})/2 + \sigma_{AA}(2 - \Sigma_s)p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{B})/2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} I_3^* &= p^*(\vec{m}\vec{m}) + p^*(\vec{m}\vec{r}) + p^*(\vec{r}\vec{r}) \\ &= \sigma_{AA}^2 p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{A}) + \sigma_{AA}\Sigma_s p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{B})/2 + (1 - \sigma_{AA})\Sigma_s p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{B})/2 \end{aligned} \quad (12)$$

Aus Gl. (11) und (12) folgt

$$\Sigma_s = \frac{2\{I_3^* - \sigma_{AA}^2 p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{A})\}}{I_2^* + \{I_3^* - \sigma_{AA}^2 p^*(\vec{A}\vec{A}\vec{A})\}} \quad (13)$$

Mit

$$p^*(AAA) = I_5^*/(1 - \sigma_{AA})^2 = I_4^*/\{2\sigma_{AA}(1 - \sigma_{AA})\} \quad (14)$$

ergeben sich folgende Werte:

Polymerisations- temperatur	$\Sigma_s$
− 63 °C	1,16 ± 0,10
0 °C	1,10 ± 0,04
+ 23 °C	1,06 ± 0,08

Die Auswertung der Methylresonanz liefert  $\Sigma_s$  und  $\Sigma_p$ , wenn man die relativen Dublettintensitäten in Abb. 5 als Horizontalen einträgt. In Tab. 4 sind die erhaltenen Cotaxieparameter aufgeführt.

Tab. 4. Cotaxieparameter der VC-P-Copolymeren in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur (VC = Vinylchlorid, P = Propen).

	Polymerisationstemperatur		
	− 63 °C	0 °C	+ 23 °C
$I_1^*$	0,303	0,275	0,261
$I_2^*$	0,549	0,560	0,542
$I_3^*$	0,148	0,175	0,197
$\Sigma_s$	1,15	1,10	1,06
$\Sigma_p$	0,306	0,275	0,246
$\sigma_{AB}$	0,75	0,716	0,67
$\sigma_{BA}$	0,40	0,384	0,39

Die Parameter  $\sigma_{XY}$  sind mit der Differenz  $\Delta$  der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für die Entstehung von meso- und racemischen Verknüpfungen verbunden durch<sup>10</sup>

$$\sigma_{XY} = \exp[-\Delta(\Delta G^\ddagger)/RT] / \{1 + \exp[-\Delta(\Delta G^\ddagger)/RT]\} \quad (15)$$

wobei  $\Delta(\Delta G^\ddagger) = \Delta G_m^\ddagger - \Delta G_r^\ddagger$  ist. Das Verhältnis von meso- zu racemischer Verknüpfungswahrscheinlichkeit  $\sigma_{XY}/(1 - \sigma_{XY})$  läßt sich nach Gl. (15) ausdrücken durch

$$\sigma_{XY}/(1 - \sigma_{XY}) = \exp[-\Delta(\Delta G^\ddagger)/RT] \quad (16)$$

oder

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = -RT \cdot \ln[\sigma_{XY}/(1 - \sigma_{XY})] \quad (17)$$

Mit  $\Delta(\Delta G^\ddagger) = \Delta(\Delta H^\ddagger) - T \cdot \Delta(\Delta S^\ddagger)$  folgt aus Gl. (17):

$$\ln\{\sigma_{XY}/(1 - \sigma_{XY})\} = -\Delta(\Delta H^\ddagger)/RT + \Delta(\Delta S^\ddagger)/R \quad (18)$$

Trägt man in einer halblogarithmischen Darstellung den in Gl. (18) links stehenden Ausdruck gegen  $1/T$  auf<sup>10</sup>, so gibt die Steigung der Geraden  $\Delta(\Delta H^\ddagger)$  und der Achsenabschnitt  $\Delta(\Delta S^\ddagger)$ . In Abb. 7 sind diese Geraden für  $\sigma_{AA}$ ,

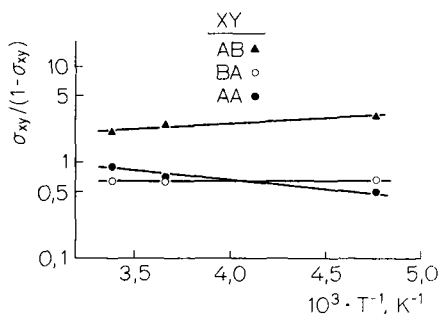


Abb. 7. Arrhenius-Darstellung der Taxis der Vinylchlorid-Propen-Copolymere nach Gl. (18) (A: Vinylchlorid, B: Propen).

Tab. 5. Enthalpie, Entropie und freie Aktivierungsenthalpie der Aktivierungsdifferenzen von meso- und racemischen Verknüpfungen in VC-P-Copolymeren (VC=Vinylchlorid, P=Propen).

		Polymerisationstemperatur		
		-63°C	0°C	+23°C
...—VC-VC	$\Delta(\Delta H^\ddagger)$		219 J mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta S^\ddagger)$		0,67 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta G^\ddagger)$	71,8 J mol <sup>-1</sup>	41,8 J mol <sup>-1</sup>	11,3 J mol <sup>-1</sup>
...—VC-P	$\Delta(\Delta H^\ddagger)$		-133 J mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta S^\ddagger)$		-0,07 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta G^\ddagger)$	-177 J mol <sup>-1</sup>	-112 J mol <sup>-1</sup>	-110 J mol <sup>-1</sup>
...—P-VC	$\Delta(\Delta H^\ddagger)$		0 J mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta S^\ddagger)$		-0,21 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	
	$\Delta(\Delta G^\ddagger)$	40 J mol <sup>-1</sup>	61 J mol <sup>-1</sup>	63 J mol <sup>-1</sup>

$\sigma_{AB}$  und  $\sigma_{BA}$  gezeigt. Man erhält die in Tab. 5 zusammengestellten Werte. Die Bevorzugung der racemischen VC—VC-Anordnung gegenüber der meso-Anordnung beruht auf dem Wert von  $\Delta H_m^\ddagger - H_r^\ddagger = 219$  J/mol; die Ausbildung der meso-Struktur erfordert eine zusätzliche Aktivierungsenthalpie. Die meso-

Anordnung ist allerdings durch ihre höhere Aktivierungsentropie ( $\Delta(\Delta S^\ddagger) = 0,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) gegenüber der racemischen begünstigt\*. Die Unterschiede der freien Aktivierungsenthalpien der VC—VC-Strukturen verringern sich deutlich mit steigender Temperatur.

Unter den VC—P-Verknüpfungen erweist sich die meso-Anordnung aufgrund des Wertes von  $\Delta H_m^\ddagger - \Delta H_r^\ddagger = -133 \text{ J/mol}$  als die stabilere. Die Aktivierungsentropien der beiden Wachstumsschritte unterscheiden sich fast nicht. Mit steigender Temperatur nehmen die freien Aktivierungsenthalpien nur geringfügig ab. Schließlich erfordert die Ausbildung der zwei taktischen P—VC-Verknüpfungen jeweils die gleiche Aktivierungsenthalpie. Die racemische Anordnung sollte aber wegen ihrer geringeren Aktivierungsentropie etwas begünstigt gegenüber der meso-Verknüpfung sein. Die Unterschiede der freien Aktivierungsenthalpien nehmen mit steigender Temperatur zu.

### Mikrostruktur der Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten

Die Mikrostruktur einer Polymerkette beschreibt man am anschaulichsten durch die Verteilungsfunktionen abgeschlossener kompositiver und konfigurativer Sequenzen in Abhängigkeit von der Sequenzlänge. Ihre Berechnungen gehen aus von den gemessenen n-aden-Wahrscheinlichkeiten, aus denen die bedingten Wahrscheinlichkeiten über eine bestimmte Wachstumsstatistik, z. B. das ultimate model, ermittelt werden:

$$p_{AA} = \sqrt{p(AAA)/p(A)} = \sqrt{p^*(AAA)} \quad (19a)$$

$$p_{AB} = p(\overline{AAB})/\{2p(A)p_{AA}\} = p^*(\overline{AAB})/(2p_{AA}) \quad (19b)$$

$$= \sqrt{p(BAB)/p(A)} = \sqrt{p^*(BAB)}$$

$$p_{BA} = p(\overline{AAB})/\{2p(B)p_{AA}\} = p(A)p^*(\overline{AAB})/\{2p(B)p_{AA}\} \quad (19c)$$

$$= p(BAB)/\{p(B)p_{AB}\} = p(A)p^*(BAB)/\{p(B)p_{AB}\}$$

$$p_{BB} = 1 - p_{BA} \quad (19d)$$

Betrachtet man alle in der Kette auftretenden Blöcke aus  $n = 1, 2, \dots$  X-Einheiten, die zu beiden Seiten von Y-Einheiten abgeschlossen werden, so kann man zwei Häufigkeitsverteilungen angeben. Bezieht man die Häufigkeit eines abgeschlossenen Blocks aus n Einheiten der Art X (...YX<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>...X<sub>n</sub>Y...) auf alle abgeschlossenen X-Blöcke beliebiger Länge, so ist die Häufigkeitsverteilung  $N_X(n)$  gegeben durch<sup>11</sup>:

\* Beim Kettenwachstum nimmt die Aktivierungsentropie für jeden der beiden taktischen Wachstumsschritte stets ab.

$$N_X(n) = \frac{p(YX^nY)}{\sum_{n=1}^{\infty} p(YX^nY)} = \frac{p(YX^nY)}{p(YX)} = p_{XX}^{n-1} p_{XY} \quad (20)$$

Bezieht man hingegen die Häufigkeit eines solchen Blocks auf alle in der Kette enthaltenen X-Einheiten, so erhält man die Verteilung<sup>11</sup>:

$$G_X(n) = \frac{nN_X(n)}{\sum_{n=1}^{\infty} nN_X(n)} = \frac{np(YX^nY)}{p(X)} = np_{XX}^{n-1} p_{XY}^2 \quad (21)$$

Diese Verteilungen lassen sich auch für konfigurative Blöcke formulieren; für Blöcke aus  $n$  meso-verknüpften VC-Einheiten ist<sup>12</sup>:

$$N_{A_m A}(n) = \frac{p(A_m^n A)}{\sum_{n=1}^{\infty} p(A_m^n A)} = (p_{AA} \sigma_{AA})^{n-1} (1 - p_{AA} \sigma_{AA}) \quad (22)$$

Analog folgt für die Häufigkeitsverteilung racemisch verknüpfter VC-Einheiten:

$$N_{A_r A}(n) = \{p_{AA}(1 - \sigma_{AA})\}^{n-1} \{1 - p_{AA}(1 - \sigma_{AA})\} \quad (23)$$

Die Verteilungen  $G(n)$  sind gegeben durch<sup>12</sup>:

$$G_{A_m A}(n) = n(p_{AA} \sigma_{AA})^{n-1} (1 - p_{AA} \sigma_{AA})^2 \quad (24)$$

$$G_{A_r A}(n) = n(p_{AA}(1 - \sigma_{AA}))^{n-1} (1 - p_{AA}(1 - \sigma_{AA}))^2 \quad (25)$$

Schließlich sind für die cotaktisch verknüpften alternierenden VC-P-Blöcke folgende Verteilungen zu definieren:

$$N_{\tilde{m}\tilde{m}}(n) = \frac{p(\cdot(\tilde{m}B_{\tilde{m}})^n \cdot)}{\sum_{n=1}^{\infty} p(\cdot(\tilde{m}B_{\tilde{m}})^n \cdot)} = \{p_{AB} p_{BA} \Sigma_p\}^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} \Sigma_p) \quad (26)$$

wobei

$$p(\cdot(\tilde{m}B_{\tilde{m}})^n \cdot) \equiv p(A(A_{\tilde{m}}B_{\tilde{m}}A)^n A) + p(\overline{A(A_{\tilde{m}}B_{\tilde{m}}A)^n B}) + p(B_r(A_{\tilde{m}}B_{\tilde{m}}A)_r^n B)$$

zu setzen ist. Weiter gilt:

$$N_{\tilde{m}\tilde{r}}(n) = \{p_{AB} p_{BA} (\Sigma_s - 2\Sigma_p)/2\}^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} (\Sigma_s - 2\Sigma_p)/2) \quad (27)$$

$$N_{r\tilde{r}}(n) = \{p_{AB} p_{BA} (1 - \Sigma_s + \Sigma_p)\}^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} (1 - \Sigma_s + \Sigma_p)) \quad (28)$$

$$G_{\tilde{m}\tilde{m}}(n) = n(p_{AB} p_{BA} \Sigma_p)^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} \Sigma_p)^2 \quad (29)$$

$$G_{\tilde{m}\tilde{r}}(n) = n(p_{AB} p_{BA} (\Sigma_s - 2\Sigma_p)/2)^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} (\Sigma_s - 2\Sigma_p)/2)^2 \quad (30)$$

$$G_{r\tilde{r}}(n) = n(p_{AB} p_{BA} (1 - \Sigma_s + \Sigma_p))^{n-1} (1 - p_{AB} p_{BA} (1 - \Sigma_s + \Sigma_p))^2 \quad (31)$$

Aus dem NMR-Spektrum wurden die Größen  $p(A)$  und  $p(B)$  sowie die relativen Triadenhäufigkeiten  $p^*(AAA)$ ,  $p^*(\overline{AAB})$  und  $p^*(BAB)$  ermittelt. Bestimmt man

daraus nach Gl. (19) die bedingten Wahrscheinlichkeiten und vergleicht diese mit den aus den Copolymerisationsparametern berechneten (nach Gl. (10) in der vorangegangenen Publikation<sup>1</sup>), so erhält man eine befriedigende Übereinstimmung; ihre Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Experimentelle aus dem NMR-Spektrum nach Gl. (19) bestimmte und aus den Copolymerisationsparametern berechnete<sup>a</sup> bedingte Wahrscheinlichkeiten  $p_{XX}^{exp}$  und  $p_{XY}^{ber}$  von Vinylchlorid-Propen-Copolymeren in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung (A: Vinylchlorid, B: Propen).

Probe <sup>1</sup>	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13
$p_{AA}^{exp}$	0,969	0,963	0,937	0,897	0,879	0,844	0,812	0,796	0,755	0,713	0,652
$p_{AA}^{ber}$	0,980	0,963	0,957	0,911	0,898	0,840	0,811	0,805	0,766	0,730	0,662
$p_{AB}^{exp}$	0,031	0,037	0,063	0,103	0,121	0,156	0,188	0,204	0,245	0,287	0,348
$p_{AB}^{ber}$	0,020	0,037	0,043	0,089	0,102	0,160	0,189	0,195	0,234	0,270	0,338
$p_{BA}^{exp}$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999	0,998	0,997	0,996
$p_{BA}^{ber}$	0,999	0,999	0,999	0,997	0,997	0,995	0,994	0,993	0,992	0,990	0,986
$p_{BB}^{exp}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004
$p_{BB}^{ber}$	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,014

<sup>a</sup> Cf. Gl. (10) in <sup>1</sup>.

Die beiden Häufigkeitsverteilungen  $N_A(n)$  und  $G_A(n)$  wurden jeweils für drei verschiedene Copolymere bestimmt; die Zusammensetzungen sind in Abb. 8 und Abb. 9 als Parameter eingetragen. Die aus den gemessenen Triadenwahrscheinlichkeiten ermittelten Werte sind als Punkte dargestellt, die aus den Copolymerisationsparametern berechneten Werte liefern die ausgezogenen Kurven. In Abb. 8 erkennt man an der  $N_A(n)$ -Verteilung die erhebliche Veränderung, die VC-Blöcke aus  $n$  Einheiten beim Übergang von geringem zu höherem Propengehalt in der Kette erfahren. In Abb. 9 ist für alle drei Zusammensetzungen

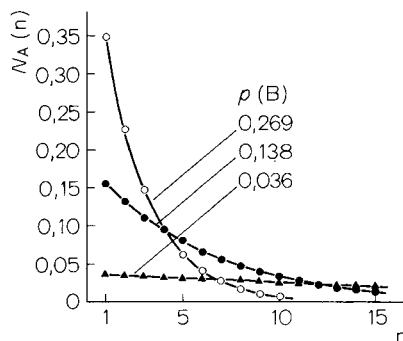


Abb. 8. Häufigkeitsverteilung  $N_A(n)$  abgeschlossener Vinylchloridblöcke der Länge  $n$ , bezogen auf alle Vinylchloridblöcke in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.

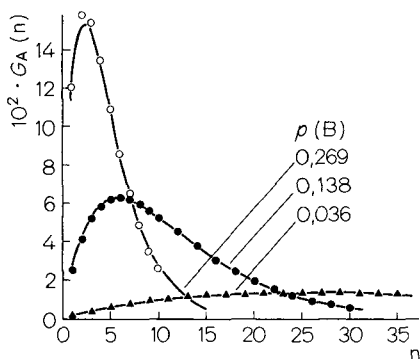


Abb. 9. Häufigkeitsverteilung  $G_A(n)$  abgeschlossener Vinylchloridblöcke der Länge  $n$ , bezogen auf alle Vinylchlorid-Einheiten in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.

gen ein Maximum in der  $G_A(n)$ -Verteilung festzustellen, das sich von 28 VC-Einheiten bei einem Molenbruch des Propens von  $p(B) = 0,036$ , über 6 VC-Einheiten bei  $p(B) = 0,138$  bis hin zu nur noch 2 VC-Einheiten bei  $p(B) = 0,269$  verschiebt.

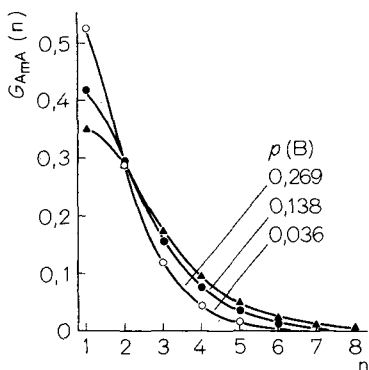


Abb. 10. Häufigkeitsverteilung  $G_{AmA}(n)$  abgeschlossener isotaktischer Vinylchlorid-Blöcke der Länge  $n$ , bezogen auf alle meso-Verknüpfungen zwischen Vinylchlorid-Einheiten in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.

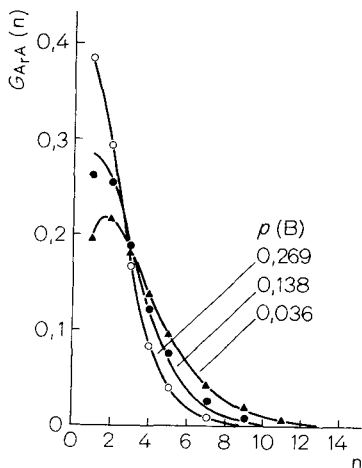


Abb. 11. Häufigkeitsverteilung  $G_{ArA}(n)$  abgeschlossener syndiotaktischer Vinylchlorid-Blöcke der Länge  $n$ , bezogen auf alle racemischen Vinylchlorid-Verknüpfungen in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.



Die Verteilungen  $G(n)$  der konfigurativen Blöcke aus VC-Einheiten (Abb. 10 und 11) sowie aus VC-P-Sequenzen (Abb. 12 und 13) zeigen gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten, so daß die Gültigkeit des ultimate model sowohl für die kompositiven als auch für die konfigurativen Wachstumsschritte anzunehmen ist. Die Mikrostruktur der VC-P-Copolymeren ist damit vollständig bestimmt.

Abb. 12. Häufigkeitsverteilungen abgeschlossener coisotaktischer bzw. coheterotaktischer Vinylchlorid-Propen-Blöcke  $G_{\bar{m}\bar{m}}(n)$  bzw.  $G_{\bar{m}\bar{r}}(n)$  der Länge  $n$ , bezogen auf alle coisotaktischen bzw. coheterotaktischen Verknüpfungen in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.

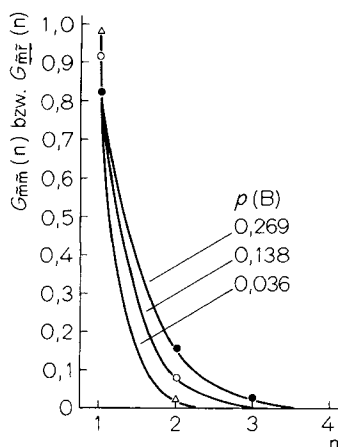
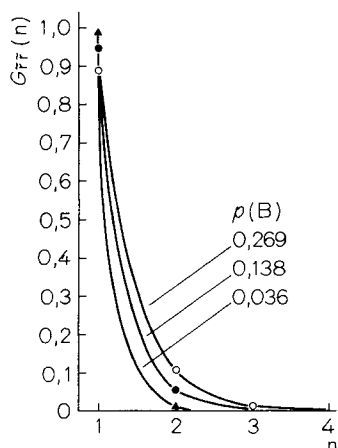


Abb. 13. Häufigkeitsverteilung  $G_{rr}(n)$  abgeschlossener cosyndiotaktischer Vinylchlorid-Propen-Blöcke der Länge  $n$ , bezogen auf alle cosyndiotaktischen Verknüpfungen in Vinylchlorid-Propen-Copolymerketten. Parameter ist der Molenbruch von Propen  $p(B)$  im Copolymeren.



Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

- <sup>1</sup> G. Sielaff, D. O. Hummel, *Makromol. Chem.* **175**, 1561 (1974)
- <sup>2</sup> E. Klesper, W. Gronski, *J. Polymer Sci. B* **7**, 661, 727 (1969)
- <sup>3</sup> F. A. Bovey, G. V. A. Tiers, *Advan. Polymer Sci. – Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **3**, 139 (1963)
- <sup>4</sup> E. Klesper, *J. Polymer Sci. Part A-1*, **8**, 1191 (1970)
- <sup>5</sup> G. J. Szacz, *J. Chem. Phys.* **23**, 2449 (1955)
- <sup>6</sup> A. B. Dempster, K. Price, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta Part A*, **25**, 1381 (1969)
- <sup>7</sup> F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *J. Phys. Chem.* **71**, 312 (1967)
- <sup>8</sup> B. K. Patnaik, N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. A* **5**, 843 (1971)
- <sup>9</sup> K. Ito, S. Iwase, K. Umehara, Y. Yamashita, *J. Macromol. Sci. A* **1**, 891 (1967)
- <sup>10</sup> F. A. Bovey, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York 1969
- <sup>11</sup> K. Ito, Y. Yamashita, *J. Polymer Sci. A* **3**, 2165 (1965)
- <sup>12</sup> M. Jabben, A. Chafik, A. Saupe, E. Klesper, H. J. Cantow, *Z. Anal. Chem.* **249**, 1 (1970)