

Benzol als in CCl_4 , und der Unterschied wird mit steigender Temperatur größer. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Benzoylperoxyd in Benzol bei 100° ist höher in Anwesenheit von Styrol als in Anwesenheit von Methylmethacrylat.

P. Kratochvíl (Prag)

Diem, H. E., H. Tucker u. C. F. Gibbs. Herstellung von cis-1,4-Polyisopren mit Hilfe von Lithiumalkyl. (Rubber Chem. Technol. **34**, 191–199, 1961.)

Bei der Polymerisation von Isopren in Gegenwart von Alkyl- bzw. Aryl-Lithiumverbindungen wird ein Polyisopren mit 90–96% cis-1,4-Strukturen erhalten. Sowohl die Konzentration des Katalysators und die Art der Alkyl- bzw. Arylreste als auch die Temperatur und das Lösungsmittel haben einen Einfluß auf die Ausbeute an 1,4-Struktureinheiten und das Molekulargewicht. Niedrigere Polymerisationstemperatur und Katalysatorkonzentration ergeben z. B. einen höheren Anteil an 1,4-Additionen. Aromatische Lösungsmittel verringern den Anteil der 1,4-Strukturen, und ein Zusatz von Äther verringert die 1,4-Ausbeute noch weiter. Bestimmend für das Verhältnis der verschiedenen Additionsmöglichkeiten scheint die Stärke der Polarisierung der Alkyl-Lithium-Bindung zu sein. – Geschwindigkeitsbestimmend ist in Gegenwart von Alkylolithium die Wachstumsreaktion, während bei einer Polymerisation in Gegenwart von Lithiummetall die Initiierungsreaktion als langsamster Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. In Abwesenheit von Verunreinigungen findet kein Kettenabbruch statt. Bei der Lithiumalkylpolymerisation handelt es sich also um eine sog. „lebende“ Polymerisation.

G. Kemme (Hannover)

Dušek, K., J. Seidl, J. Malinský u. D. Dušková (Forschungsinstit. für synthet. Harze u. Lacke, Pardubice, CSSR). **Die Abschätzung des Quellvermögens der Ionexskelette auf der Basis der Copolymerisate von Styrol und Divinylbenzol.** (Chemický průmysl **11** (36), 439–444, 1961.)

Folgende Methoden zur Bestimmung des Quellvermögens der Perlenpolymerisate von Styrol und Divinylbenzol wurden verglichen: die Zentrifugierung der Gele, die Dampfdruckmessung, die dilatometrische Messung der Volumänderungen und mikroskopische Beobachtung der Ausmessungen nach der Quellung. Alle angeführten Methoden bieten vergleichbare Ergebnisse, allein für wiederholte Messungen erscheint die Zentrifugierungsmethode als die geeignetste. Auf der Grundlage der statistischen Theorie der Quellung von dreidimensionalen Polymeren wird der Einfluß der Außenbedingungen, vor allem des hydrostatischen Überdruckes, der Temperaturunterschiede und des Dampfdruckes, diskutiert. Die Zentrifugierungs- und dilatometrischen Methoden gestatten es bei den stark quellenden Proben, den Einfluß des hydrostatischen Überdruckes direkt zu beobachten. Bei den Sorptionsmethoden ist die Temperaturabhängigkeit nur gering, von größter Bedeutung ist aber der Unterschied der Dampfdrücke der gequollenen Probe und des Lösungsmittels.

P. Kratochvíl (Prag)

Fukui, K., T. Shimidzu, T. Yagi, S. Fukumoto, T. Kagiya u. S. Yuasa (Fac. of Engng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Äthylen mit $\text{Al}(\text{TiCl}_4)_3$ -Katalysator.** (J. Polymer Sci. **55**, 321–334, 1961.)

Bei der Olefinpolymerisation unter Verwendung von $\text{Al}(\text{TiCl}_4)_3$ -Katalysator wurde Aluminiumdraht bei konstantem Druck verwendet, da Aluminium mit sehr kleiner Oberfläche die kinetische Untersuchung des Reaktionsmechanismus erleichtert. Es ergaben sich vier Abschnitte der Reaktion: die ersten beiden sind mit der Bildung von aktiven Zentren verknüpft und sind als eine Art von Induktionsperiode zu betrachten. Der dritte Abschnitt ist eine stationäre Periode, bei der die Geschwindigkeit dem Quadrate des Druckes proportional ist und die Aktivierungsenergie etwa 16 kcal/Mol beträgt. Im vierten Abschnitt ist die Geschwindigkeit proportional dem Druck und nimmt wegen der geschwindigkeitsbestimmenden Diffusion durch die gebildete Polymerschicht schrittweise ab. Ein aus Startreaktion, Reaktionskette, Übertragung und Kettenabbruch bestehendes Reaktionsschema wird formuliert. Es wurde auch eine Untersuchung der Copolymerisation zwischen Äthylen und Propylen durchgeführt; diese lieferte eine Stütze für einen kationischen Polymerisationsmechanismus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haas, H. C. (Polaroid Corp., Res. Div., Cambridge, Mass., USA). **Die Zersetzung des Benzoylperoxyds in Polymeren. 3. Mitt.** (J. Polymer Sci. **55**, 33–40, 1961.)

In einem ausgedehnten Temperaturbereich (55° bis 98°) wurde die Zersetzung des Benzoylperoxyds in Polystyrol bei Gegenwart von Luft spektrophotometrisch untersucht. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten des Benzoylperoxyds in Filmen von Polyvinylchlorid werden ebenfalls angegeben. Die Zersetzung des Peroxyds verläuft in beiden Polymeren nach der Kinetik 1. Ordnung, und die Aktivierungsenergie für die Zersetzung scheint sich bei oder nahe bei der Umwandlungstemperatur 2. Ordnung der Polymeren zu verändern. In Polyvinylchlorid sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten des Peroxyds geringer und die Aktivierungsenergien höher als in Polystyrol.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Imai, K. u. M. Matsumoto (Res. Labor., Kurashiki Rayon Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, Japan). **Der Einfluß der Stereoregularität auf die Reaktion zwischen Polyvinylalkohol und Jod.** (J. Polymer Sci. **55**, 335–342, 1961.)

Die Farbreaktion einer Lösung von Polyvinylalkohol mit Jod hängt ab von den Bedingungen, unter denen das zugrundeliegende Polyvinylacetat hergestellt wird. Je höher der Polymerisationsgrad des Polyvinylalkohols ist und je niedriger die Polymerisationstemperatur des ursprünglichen Polyvinylacetats, desto intensiver ist die blaue Farbe. Beim Vergleich von Proben des gleichen Polymerisationsgrades ergaben die Proben aus Polyvinylalkohol, der aus einem bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Polyvinylacetat gewonnen war, die intensivere blaue Farbe. Die Ergebnisse lassen sich durch Unterschiede in der sterischen Regelmäßigkeit erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jardetzky, C. D. (Biol. Labors., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Magnetische Kernresonanz von Nucleinsäure-Derivaten. 5. Mitt.: Konfiguration von Desoxyribose.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2919–2920, 1961.)

Die magnetischen Kernresonanz-Spektren der Derivate von Desoxyribonucleinsäure lassen sich