einem Tetraeder 3,39; 3,73 und 3,77 Å. Der kürzeste Se-Se-Abstand benachbarter Fasern beträgt 3,87 Å.

Eine ausführliche Veröffentlichung ist für die Zeitschrift für anorganische Chemie vorgesehen.

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann und Herrn Prof. Dr. H. Witte danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

Die Auslösung der Polymerisation des Acrylamids durch Ultraschall

Von Arnim Henglein*

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

und von Rolf Schulz

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 7b, 484–485 [1952]; eingeg. am 14. Juli 1952)

Die chemischen Wirkungen von ionisierenden Strahlen und von Ultraschall in verdünnten wäßrigen Lösungen sind von mehreren Forschern untersucht und miteinander verglichen worden¹. Bei den ionisierenden Strahlen besteht die Primärreaktion in einer Zersetzung des Wassers:

worauf die entstandenen freien Atome und Radikale kombinieren oder auf die im Wasser gelösten Stoffe einwirken. Prudhomme und Grabar² nehmen Gl. (1) ebenfalls als die Reaktion an, die primär in den Entladungen der Kavitationsblasen bei Durchstrahlung von gashaltigen wäßrigen Lösungen mit Ultraschall eintritt. Danach bestünden zwischen den Wirkungen des Ultraschalls und der ionisierenden Strahlen weitgehende Analogien.

Freie Radikale sind in der Lage, die Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen auszulösen³. Umgekehrt kann die Polymerisationsauslösung einen empfindlichen Nachweis für Radikale darstellen⁴. So hat Dainton⁵ die Existenz der durch γ - oder Röntgenstrahlen in Wasser gebildeten Radikale durch Auslösung von Polymerisationen bewiesen.

Wir haben versucht, in Analogie zu Daintons Experimenten, durch Ultraschall Polymerisationen auszulösen. Über Polymerisationen unter Einfluß des Ultraschalls ist häufig berichtet worden⁶; in allen diesen Fällen wurden jedoch die emulgierenden oder thermischen Wirkungen des Ultraschalls ausgenutzt, während die Auslösung der Polymerisationen durch Katalysatoren erfolgte. Die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls ist seit langem bekannt^{7, 8}; da jedoch der Abbau hochpolymerer Substan-

zen nicht unter einen gewissen Polymerisationsgrad führt, war prinzipiell der Aufbau aus dem Monomeren bis zu diesem Polymerisationsgrad zu erwarten.

Da die chemischen Wirkungen des Ultraschalls durch die Anwesenheit von Stoffen, die einen hohen Dampfdruck besitzen, unterdrückt werden², wurde Acrylamid als Monomeres gewählt. Acrylamid und Polyacrylamid sind in Wasser löslich, das letztere läßt sich mit Methanol ausfällen. Die Lösungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff hergestellt. Das verwendete Wasser war in einem Strom sauerstofffreien Stickstoffs über KMnO_4 und zweimal über Mn(OH)_2 destilliert worden. In diesen Lösungen tritt bei Einwirkung von Ultraschall ohne beobachtbare Induktionsperiode Polymerisation des

Abb. 1. Fällung des Polyacrylamids mit Methanol. a: Niedrigviskoses Produkt, entstanden durch Behandlung einer argonhaltigen Lösung mit Ultraschall. Es flockt gleichmäßig aus. b: Hochviskoses Produkt, entstanden durch Behandlung einer entgasten Lösung mit Ultraschall. Der Niederschlag ballt sofort zu Fäden und Klumpen zusammen. (Mittl. Molekulargewicht 4,7 Millionen).

Acrylamids ein. Ausbeute und mittleres Molekulargewicht des Polymeren hängen vom Gasgehalt der Lösung ab.

In gashaltigen Lösungen, in denen der Ultraschall depolymerisierend wirkt, entstehen Polymerisate geringen mittleren Molekulargewichtes. In argonhaltigen Lösungen entsteht ein Polymeres, das fast den gleichen Polymerisationsgrad besitzt wie das Produkt, das durch Abbau eines Hochpolymeren nach langer Schalleinwirkung ent-

⁴ W. Kern, *Fiat review of german science*. II. 5. part III, S. 196 [1948]. *Makromolekulare Chem.* **1**, 122 [1947]; K. Ziegler, *Angew. Chem.* **61**, 177/78 [1949].

⁵ F. S. Dainton, *J. phys. Colloid. Chem.* **52**, 490 [1948].

⁶ A. S. Ostroski u. R. B. Stamburgh, *J. appl. Physics* **21**, 478 [1950]; W. Sata u. Y. Harisaki, *Kolloid-Z.* **124**, 36 [1951].

⁷ R. O. Prudhomme u. P. Grabar, *J. Chim. physique* **46**, 667 [1949]; R. O. Prudhomme, *J. Chim. physique* **47**, 795 [1950]; A. Weissler, *J. appl. physics* **21**, 171 [1950].

⁸ G. Schmid, G. Paret u. H. Pfeleiderer, *Kolloid-Z.* **124**, 150 [1951].

* Ein Teil dieser Untersuchungen wurde am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der T.H. Karlsruhe durchgeführt.

¹ P. Günther, *Angew. Chem.* **60**, 75 [1948]; **63**, 241 [1951]; N. Miller, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 546 [1950]; M. Haissinsky u. R. O. Prudhomme, *J. Chim. physique* **47**, 925 [1950].

² R. O. Prudhomme u. P. Grabar, *J. Chim. physique* **46**, 323 [1949].

³ G. V. Schulz u. G. Wittig, *Naturwiss.* **27**, 387 [1939].

steht. In wasserstoffhaltiger Lösung wird ein besonders hoher Umsatz an Monomerem erzielt. In Lösungen, die mit reinem Kohlendioxyd begast waren, wird keine Polymerisation beobachtet. Durch Sauerstoff oder Hydrochinon wird die Polymerisation inhibiert; dies zeigt deutlich, daß eine Radikalkettenpolymerisation vorliegt.

Werden die Lösungen durch Evakuieren entgast, tritt Polymerisation ein unter Bildung außerordentlich langer Ketten. Der Umsatz an Monomerem ist dabei kleiner als in gashaltigen Lösungen. Ein Vergleich mit anderen Wirkungen des Ultraschalls zeigt, daß die Oxydationsreaktionen in entgasten Lösungen vollständig ausbleiben, während vor kurzem eine geringe depolymerisierende Wirkung diskutiert worden ist⁸. Die Polymerisation als Kettenreaktion ist ein viel empfindlicheres Mittel zum Nachweis der chemischen Wirksamkeit des Ultraschalls als alle bisher beobachteten Reaktionen, wodurch verhältnismäßig große Umsätze noch unter Bedingungen erzielt werden, unter denen alle anderen Wirkungen längst ausbleiben. Wegen der stetigen Erzeugung von Radikalen in sehr geringer Konzentration erscheint es plausibel, daß in entgasten Lösungen besonders hohe Polymerisationsgrade erreicht werden (etwa 100 000).

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes an einem dieser Polymeren geschah durch Messung der Lichtstreuung im Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz⁹. Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit einem Magnetostruktionsender (175 kHz) der Atlaswerke, Bremen.

Die Reaktionsgefäße wurden während der Schalleinwirkung so gut gekühlt, daß keine Temperaturerhöhung der Lösungen eintrat. Nach 1-stdg. Erhitzen einer sauerstofffreien Lösung im abgeschlossenen Gefäß auf 200°C war kein Polymerisat nachweisbar. Es erscheint deshalb ausgeschlossen, daß die beobachteten Polymerisationen durch die thermische Wirkung des Ultraschalls ausgelöst worden sind.

Herrn Prof. P. Günther und Mitarbeitern sind wir sehr zu Dank verpflichtet für die Erlaubnis zur Benutzung des Senders und die hilfreiche Unterstützung bei den Versuchen. Herrn Prof. W. Kern danken wir für anregende Diskussionen, Herrn Prof. F. Strassmann für das freundliche Interesse an diesen Untersuchungen.

⁹ Vgl. nachfolgende Mitteilung.

Streulichtmessungen an wäßrigen Polyacrylsäureamidlösungen

Von H.-J. Cantow

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 7b, 485—486 [1952]; eingeg. am 22. Juli 1952)

Es wurde ein Polyacrylsäureamid untersucht, das von Henglein und Schulz¹ in entgaster wäßriger Lösung aus dem Monomeren unter dem Einfluß von Ultraschallwellen hergestellt war.

¹ Hierüber ist in der vorangehenden Mitteilung berichtet.

Die Lichtzerstreuungsmessungen erfolgten in einem objektiven Streulichtphotometer. Die optische Reinigung der Lösungen geschah durch Zentrifugieren in der Meßküvette selbst bei etwa 10 000 g².

Das Molekulargewicht M_2 läßt sich für Moleküle, deren Größe vergleichbar mit der eingestrahnten Lichtwellenlänge ist, aus Streulichtmessungen nach folgender Formel berechnen

$$K c_2 / i_\theta = (RT / \kappa M_2) + 2 B c_2 \quad (1)$$

i_θ	Intensität der Streustrahlung im Einheitsvolumen im Einheitsabstand bei der Wellenlänge λ unter dem Winkel θ für die Primärstrahlintensität 1	[cm ⁻¹]
κ	Schwächungsfaktor für innermolekulare Interferenz	
B	2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes	[erg cm ³ g ⁻²]
c_2	Konzentration des Polymeren im Lösungsmittel	[g cm ⁻³]
R	Allgemeine Gaskonstante	[erg grad ⁻¹ mol ⁻¹]
T	Absolute Temperatur	[grad]
	$K = 2\pi^2 n_1^2 R T (n - n_1 / c_2)^2 / \lambda^4 N_L$	(2)
n_1	Brechungsindex des Lösungsmittels	
n	Brechungsindex der Lösung	
N_L	Loschmidtsche Zahl	[mol ⁻¹]
$n - n_1 / c_2$	Brechungssinkrement des Polymeren im Lösungsmittel	[cm ³ g ⁻¹]

Der Schwächungsfaktor κ ist von Molekülgestalt und -größe abhängig. Da bisher nur ein Polyacrylamid untersucht wurde, kann noch nicht mit Sicherheit für dies Polymere ein bestimmtes Molekülmodell angenommen werden. Wahrscheinlich kommt seine Molekülkonfiguration dem Modell der statistisch geknäuelten Fadenkette nach den Vorstellungen von Kuhn³ nahe. Sicher befinden sich die Polyacrylamidmoleküle nicht als stark anisotrope Teilchen in Lösung, da das unter 90° abgestrahlte Licht kaum depolarisiert ist. Für statistisch geknäuelte Fadenketten sind zwei Streufunktionen berechnet worden. Davon gilt eine für einheitlich lange Ketten, die andere für solche, deren Längenverteilung der Funktion $f(M_2) = a M_2 e^{-b M_2}$ folgt. Letztere Funktion ist für unfraktionierte Polymere anwendbar. Wir setzen sie daher im vorliegenden Falle an. Die von Zimm⁴ abgeleitete Funktion für den Schwächungsfaktor lautet:

$$\kappa = 1 - x / (2 + x) \quad (3)$$

$$x = (8 \pi^2 n_1^2 d_{st}^2 \sin^2 \theta / 2) / 3 \lambda^2 \quad (4)$$

² H.-J. Cantow, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

³ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934].

⁴ B. H. Zimm, J. chem. Physics 16, 1093, 1099 [1948].