

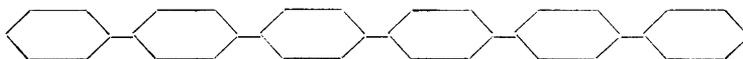
## Physikalisch-chemische Messungen an Poly-Methylphenylenen

(Vorläufige Mitteilung)

ROBERT GEHM\*

*Physikalisch Chemisches Institut, Universität Uppsala, Uppsala, Schweden*

**P**olyphenylene sind Substanzen die aus verknüpften Benzolringen bestehen. Solche Moleküle können die allgemeine Form wie z. B. das



*p*-Sexiphenyl

haben<sup>1</sup>.

Die Benzolringe sind lediglich um die vorhandenen Einfachbindungen also bei *p*-Polyphenylenen in der Längsachse des ganzen Moleküls drehbar.

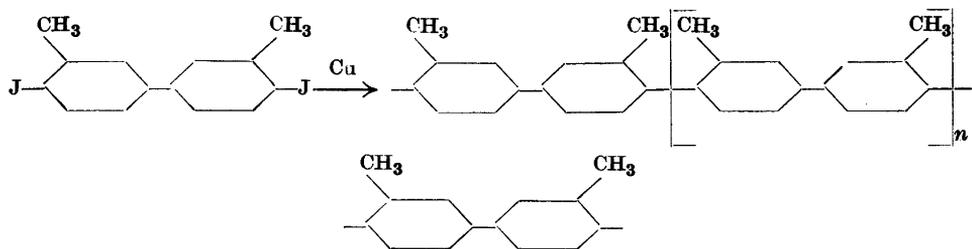
Gemäss der heute allgemein geltenden Meinung (Vorländer, Kuhn<sup>2,3</sup>) sind diese *p*-Phenylketten stäbchenförmige Moleküle, deren Benzolringe nicht in einem Winkel zueinander stehen, sondern geradlinig angeordnet sind.

Es gelang bisher auf Grund verschiedener Reaktionen solche Produkte, die etwa 7–8 Benzolkerne in *p*-Stellung<sup>4</sup> enthalten und andere bei denen bis 16 Ringe in *m*-Stellung<sup>4</sup> verknüpft sind, zu isolieren und gut zu definieren. Goldfinger<sup>5</sup> findet bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf *p*-Dichlorbenzol Gemische von Polyphenylenen die nach kryoskopischen Messungen im Mittel etwa bis 34 Ringe enthalten und vorwiegend in *p*-Stellung verknüpft sein sollen.

Alle derartigen Produkte konnten aber infolge ihrer äusserst geringen Löslichkeit bisher nur sehr wenig untersucht werden.

Durch Einführung seitenständiger Methylgruppen gelang es nun Kern und Gehm<sup>6,7</sup> lösliche Polyphenylene herzustellen. Sie kondensierten 4,4'-Dijod-3,3'-dimethyl-diphenyl nach der Ullmann'schen Reaktion mit Kupfer.

\* Organisch Chemisches Institut, Johannes Gutenberg-Universität Mainz a. Rhein.



Auf Grund dieser Reaktionsgleichung sollten diese neuen Substanzen die eingangs angegebene lineare Konstitution haben. Es handelt sich um Moleküle mit in *p*-Stellung verknüpften Benzolkernen, die löslich sind, weil jeder Benzolring eine Methylgruppe trägt. Für diese neuen Substanzen wurde der Name Poly-Methylphenylene vorgeschlagen.

Solche von Kern und Gehm in Mainz hergestellten Poly-Methylphenylene wurden am hiesigen Institut mit den für makromolekulare Substanzen hier üblichen Methoden untersucht. Aus dem aus dem Reaktionsgemisch ursprünglich mit Anisol (Kp 155° C) extrahierten Produkt wurde durch Suspendieren in Benzol (40° C) der darin lösliche Anteil (88 %) gewonnen. Dieser wurde durch Ausfällen mit Methanol aus benzolischer Lösung in sieben gröbere Fraktionen (F<sub>1</sub>—F<sub>7</sub>) zerlegt.

Orientierende Diffusions- und Sedimentationsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol u. Brombenzol) zeigten, dass die höchstmolekulare Fraktion F<sub>1</sub> Verbindungen enthält, die geeignet sind, mit Hilfe der Ultrazentrifuge näher studiert zu werden.

Diese erwähnte Fraktion F<sub>1</sub> wurde daher, um sie weiter und schärfer zu unterteilen, in Benzol von 40° C gelöst (1 g/300 ml). Bei dieser Temperatur wurde unter lebhaftem Umrühren langsam Methanol (50 ml) bis zur ersten auftretenden Trübung zugegeben. Dabei hatte sich die Temperatur auf etwa 35° C erniedrigt. Eine abermalige Erwärmung auf 40° C liess die Lösung wieder klar werden. Beim langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur schied sich ein Teil des Polymeren klebrig aus und konnte durch Zentrifugieren von der überstehenden klaren, braunen Lösung leicht getrennt werden. Abermaliges Auflösen in Benzol und Eingiessen in etwa die 7—8 fache Menge Methanol liess den Niederschlag, Fraktion S<sub>1</sub>, flockig und gut zentrifugierbar ausfallen. Weitere sechs Fraktionen (S<sub>2</sub>—S<sub>7</sub>) wurden auf diese Art gewonnen und umgefällt. Der Methanolzusatz betrug jeweils 12—20 ml. Die letzte Fraktion S<sub>8</sub> wurde durch Eindampfen und Eingiessen der konzentrierten Lösung in die 10-fache Menge Methanol erhalten.

Alle Fraktionen sind jodhaltig. Die höhermolekularen liefern braune benzolische Lösungen, während die niedrigsten Fraktionen sich mit gelber Farbe lösen.

Kondensiert man das Ausgangsmaterial nach der Wurtz-Fittigschen Synthese mit Natrium in Toluol (Kern und Gehm), so erhält man Produkte, die sich wesentlich von den mit Kupferpulver hergestellten Substanzen unterscheiden. Der Jodgehalt des benzollöslichen Gemisches ist höher als der des nach Ullmann hergestellten unfraktionierten Präparates.

Diese mit Natrium hergestellten Verbindungen wurden aus Benzol mit Methanol grob in fünf Fraktionen (W-F 1 bis W-F 5) unterteilt, von denen nur drei näher untersucht wurden. Die Fraktionen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Schmelzbereiche von einander und schmelzen allgemein tiefer als die mit Kupfer kondensierten Produkte (Tabelle 5. u. 6.).

## I. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MESSUNGEN AN MIT KUPFER KONDENSIERTEN POLY-METHYLPHENYLENEN

### A. Diffusions- und Sedimentationsmessungen

#### a. Diffusionsmessungen

Die Diffusionsmessungen wurden in einer Claesson-Zelle<sup>8</sup> unter Anwendung von Lamm's Skalenmethode<sup>9</sup> vorgenommen. Als Lösungsmittel wurde Benzol oder Toluol verwendet, die Temperatur auf  $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$  gehalten. Die Diffusionskonstanten  $D_A$  und

Tabelle 1. Diffusions- und Viskositätsmessungen an einzelnen Fraktionen der S- und der F-Reihe.

Fraktion	In Benzol		In Toluol		g/100 ml	[ $\eta$ ]	Schmilzt zwischen °C
	$D_m$ $10^7$	$D_A$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	$D_m$ $10^7$	$D_A$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$			
Unfraktioniert	36,8	24,0		26,8 *		0,100	150–180
S1			3,52	2,74		0,396	
F1	5,82	5,06		6,5 *	0,54	~ 0,27	280–330
	5,90	5,90			0,27		
S3			8,38	7,02	0,25	0,264	
				6,88	0,25		
F2	18,9	18,1	20,5	20,4		0,135	240–270
				20,1 *			
F3	28,9	28,3		32,1 *	0,55		200–235
	29,0	29,1			0,275		
F5	38,4	40,2		44,6 *		0,053	170–190
F7	80,8	74,0		82,2 *			schmierig
Ausgangsmaterial	93,9	97,0		110 *			

\* Auf Toluol berechnet.

Tabelle 2. Physikalisch-chemische Messungen an den Fractionen S1–S8.

Fraktion	mg	$D_m$ $10^7 \text{ cm}^2$	$D_A$ $\text{sec}^{-1}$	$s_{20}^\circ$ in S	$M$	$[\eta]$	$f/f_0$
S1	71	3,52	2,74	8,25	270 000	0,396	2,97
S2	152	5,34	5,11	4,40	77 200	0,316	2,42
S3	161	8,38	7,02	(2,87)	(36 700)	0,264	2,26
S4	135	9,41	8,99	2,35	23 400		2,04
S5	108	11,0	10,4	1,73	(15 800)	0,192	2,06
S6	63		11,1	1,55	12 600		2,04
S7	75	12,5	12,7	1,36	9 300		1,94
S8	137	18,5	17,6	1,10	5 600	0,139	1,68

$D_m$ , nach der Flächen- und Momentmethode berechnet, sind in Tabelle 1. angegeben. Man erkennt, dass das ursprüngliche Reaktionsprodukt sehr inhomogen war, speziell wenn man beachtet, dass das Ausgangsmaterial, 4,4'-Dijod-3,3'-dimethyl-diphenyl, mit einem Molekulargewicht von 434 durch ein  $D_A$  von 110 gekennzeichnet ist.

An Fraktion S 3 wird gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Diffusionsmessungen recht gut ist, besonders wenn man bedenkt, dass die Substanz noch inhomogen ist, was die Bestimmung unsicher macht. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten ist nicht gross genug, um hier erkannt zu werden (F 1 und F 3).

#### b. Sedimentationsmessungen

Die Sedimentationsmessungen wurden in der Ultrazentrifuge nach Svedberg ausgeführt<sup>10</sup>. Die Werte der Sedimentationskonstanten  $s^\circ$  sind, auf 20° C bezogen, angegeben (Tabelle 2. Spalte 5.) \*.

Arbeitet man mit Toluollösungen so erhält man, wie aus dieser Tabelle hervorgeht, Sedimentationskonstanten von über 8,25 bis 1,10 für Fraktionen deren  $D_A$  zwischen  $2,74 \times 10^{-7}$  und  $17,6 \times 10^{-7}$  liegt.

Bei Messungen an Fraktion F<sub>3</sub> mit  $D_A = 32 \times 10^{-7}$  liess sich kein Sedimentationsdiagramm erhalten.

Die Konzentrationsabhängigkeit von  $s_{20}$  ist, wie die Kurven (Abb. 1.) zeigen, nur bei den höhermolekularen Fraktionen beträchtlich.  $s_{20}^\circ$  ist auf die übliche Weise durch Extrapolieren dieser Kurven ermittelt. (Bei Fraktion S<sub>1</sub> liegt  $s_{20}^\circ$  sicherlich höher als der durch die lineare Extrapolation gefundene Wert 8,25. Leider liess er sich wegen des geringen Dichteunterschiedes zwischen Lösung und Lösungsmittel und der damit verbundenen Störungen durch Konvektionen nicht genauer festlegen.)

#### c. Partielles spezifisches Volumen

Das partielle spezifische Volumen wurde in Toluol bei  $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$  mit einem Ostwald Pyknometer bestimmt. Zur Berechnung diente die von Lewis und Randall angegebene Methode<sup>10</sup> (Gleichung 109). Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Fraktionen F<sub>2</sub> und F<sub>6</sub> vorgenommen. Die spezifischen Volumina beider gelösten Substanzen sind innerhalb der Messgenauigkeit bei gegebener Konzentration gleich. Das partielle

\* Alle Sedimentationskonstanten sind in Svedberg-Einheiten angegeben,  $1 \text{ S} = 10^{-13} \text{ c.g.s.}$

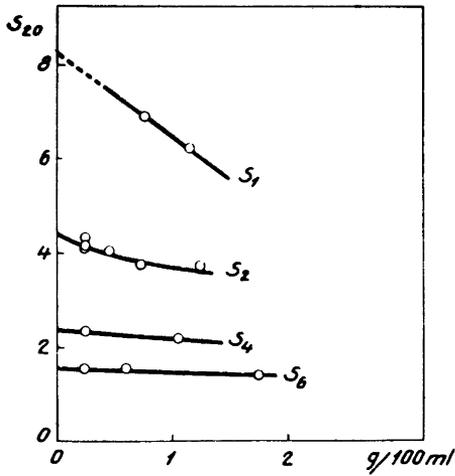


Abb. 1. Die Sedimentationskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration.

spezifische Volumen ist somit praktisch unabhängig vom Molekulargewicht. Sein Wert beträgt  $0,841 \pm 0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

d. *Molekulargewichte*

Die Molekulargewichte wurden mit Hilfe der Svedbergschen Formel

$$M = RTs^{\circ}/D (1 - \bar{V} \rho)$$

ermittelt. Zur Berechnung für die Fraktionen  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_7$  und  $S_8$  wurde aus Zeitmangel die bei  $C = 0,25 \text{ g}/100 \text{ ml}$  gefundenen Werte der Sedimentationskonstanten verwendet. Die konzentrationsabhängigkeit von  $s_{20}$  ist bei diesen Fraktionen, wie die Abb. 1. zeigt, nicht sehr wesentlich. Abb. 2. gibt den Zusammenhang von  $s_{20}^{\circ}$  mit dem Molekulargewicht an.

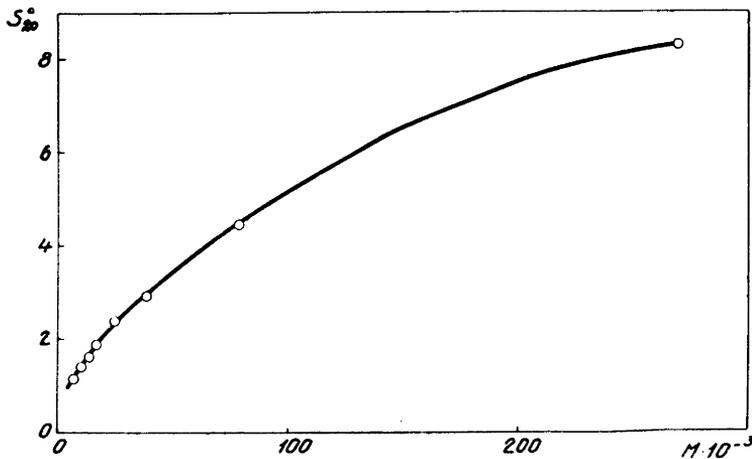


Abb. 2.  $s_{20}^{\circ}$  in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

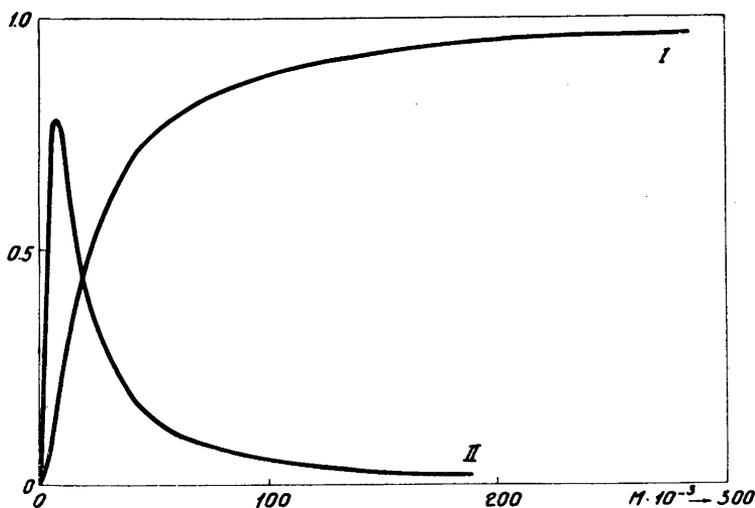


Abb. 3. Fraktionierung der Fraktion  $F_1$ .  
 I. Integraleverteilungsfunktion;  
 II. Massenverteilungsfunktion.

Die Integrale- und die Massenverteilungsfunktion, die sich mit Hilfe dieser Molekulargewichte aus der oben geschilderten Fraktionierung von  $F_1$  ergeben, sind in Abb. 3. dargestellt. Man erkennt wie uneinheitlich diese Spitzenfraktion war.

### B. Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden mittels eines einfachen Osmometers nach Schulz<sup>11</sup> durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Toluol. Die Membran bestand aus Zellulose und wurde mit Hilfe von Aceton entwässert. Die Versuchstemperatur betrug  $20 \pm 0,05^\circ \text{C}$ .

Die Konzentrationsbestimmung der Lösung erfolgte nach beendeter Messung durch Eindunsten einer gewogenen Menge Lösung und nachfolgender Vakuumtrocknung des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz. Bei der Berechnung wurde das oben angegebene partielle spez. Volumen angewandt.

Aus der Abb. 4. erkennt man die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration. Aus diesen Kurven ergeben sich die  $\mu$ -Werte<sup>12</sup> der Tabelle 3.; man erkennt daraus, dass Toluol kein gutes Lösungsmittel ist.

Ein Vergleich der osmotisch gefundenen Molekulargewichte mit den ultrazentrifugalen Messungen ist in Tabelle 3. gegeben. Die Werte wurden mit den extrapolierten Grössen  $\pi/C$  und  $s_{20}$  für  $C \rightarrow 0$  berechnet. Die Übereinstimmung beider Messungen ist gut, besonders wenn man bedenkt, dass die Fraktionen noch recht polymolekular sind.

### C. Viskositätsmessungen

Mit einem Ostwaldviskosimeter wurden in Toluol bei  $20 \pm 0,05^\circ \text{C}$  die Viskositäten bestimmt. (Auslaufzeit für Toluol 228,1 sec.) Die Messungen wurden in einem Konzentrationsbereich von 1 g/100 ml bis 0,075 g/100 ml vorgenommen und die Eigenviskosität  $[\eta]$  auf die übliche Weise durch Extrapolieren festgelegt.

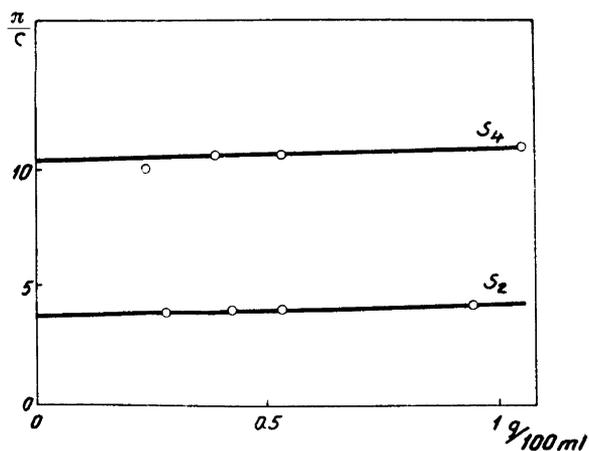


Abb. 4.  $\pi/C$  in Abhängigkeit von der Konzentration in Toluol bei  $20 \pm 0,05^\circ \text{C}$ .

Tabelle 3. Vergleich der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Molekulargewichte.

Fraktion	$M_{\text{osm.}}$	$M_{\text{sed.}}$	$\mu$
S2	64 000	77 200	0,47
S4	23 200	23 400	0,47

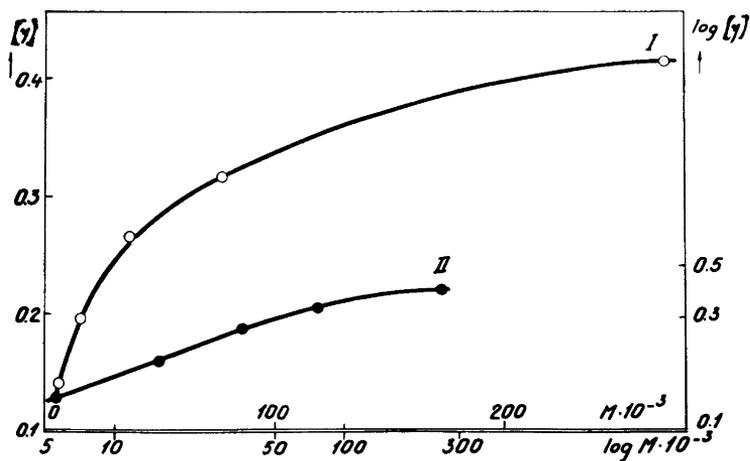


Abb. 5. Die Eigenviskosität  $[\eta]$  in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.  
I. in linearer und  
II. in  $\log|\log$  Darstellung.

Abb. 5. zeigt den Zusammenhang zwischen  $[\eta]$  und dem Molekulargewicht (U Z-Messungen) in linearer und log/log Darstellung.

D. Absorptionsmessung in U. V. Licht

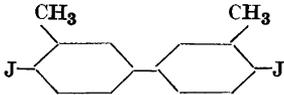
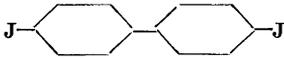
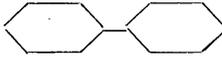
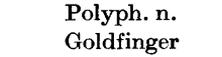
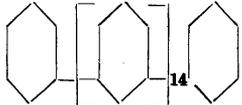
Goldfinger<sup>5</sup> findet für seine in der Einleitung erwähnten Produkte eine starke Absorption bei 3 000 Å.

Misst man die U. V.-Absorption an verschiedenen Fraktionen von Poly-Methylphenylenen (Beckman Photometer Modell D U) in Chloroform, so erhält man Kurven, die über den gemessenen Bereich von 2 400 bis 4 000 Å je ein Maximum bei verschiedener Wellenlänge zeigen.

Die Tabelle 4. gibt die gefundenen und einige der Literatur entnommenen Werte wieder. Es zeigt sich bei den mit Kupfer kondensierten Produkten ein deutlicher Unterschied mit der Kettenlänge. Der Einfluss der Methylgruppen auf die Absorption an Diphenylderivaten ist nicht sehr erheblich.

Eine Diskussion dieser Erscheinungen soll, bis weitere Messungen vorliegen, aufgeschoben werden.

Tabelle 4. Absorptionsmaxima der U. V. Spektren von Poly-Methylphenylenen und Polyphenylenen in Chloroform.

Substanz	$D_A$ $10^7 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	Molekul. gew.	Abs.Maxima Å	Autor
F4	~ 35	~ 3 000	2 740	
S1	2,7	270 000	2 790	
	110		2 720	
			2 725	
			2 520	
			2 515	(13)
Polyph. n. Goldfinger		2 700	3 000 *	(5)
		458	3 175	(13)
		1 218	2 550	(13)

\* Lösungsmittel unbekannt.

## II. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MESSUNGEN AN MIT NATRIUM KONDENSIERTEN POLY-METHYLPHENYLENEN

Die Untersuchungen an den mit Hilfe von Natrium kondensierten Produkten wurden analog der oben erwähnten Messungen ausgeführt. Die  $D_A$  Konstanten sind in Tabelle 5. Spalte 5 angegeben. Die Änderung von  $D_A$  mit der Konzentration ist auch hier nicht gross genug, um erkannt zu werden (W-F 1). Eine Konzentrationsabhängigkeit von  $s_{20}$  (zwischen 0,5 und 2,6 g/100 ml) liess sich nicht beobachten, (Tabelle 5. Spalte 7 und 8). Zur Berechnung des Molekulargewichtes (Tabelle 6. (W-F 1)) mit Hilfe der Diffusions- und Sedimentationskonstanten diente das oben angegebene partielle spezifische Volumen.

Vergleicht man die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte (Tabelle 6.), so erkennt man, dass das mit Natrium kondensierte Produkt W-F 1 bei gleichem  $D_A$  durch ein grösseres  $s_{20}$ , d. h. grösseres Molekulargewicht und eine wesentlich verringerte Viskosität gekennzeichnet ist. Der niedrige  $[\eta]$ -Wert wird vermutlich auf Verzweigung der Moleküle zurückzuführen sein; auch der tiefere Schmelzbereich der ganzen W-F-Reihe kann so erklärt werden.

Die Absorptionsmaxima dieser Produkte im ultravioletten Licht liegen für W-F 1 bei 2 680 Å und für W-F 5 bei 2 670 Å; d. h. auch hier erhält man andere Werte, als sie für mit Kupfer kondensierten Substanzen gefunden wurden.

## III. DISKUSSION

Aus den vorliegenden Messungen geht hervor, dass die untersuchten Substanzen Molekulargewichte zwischen 1 000 und 300 000 haben.

Die Frage nach der Gestalt der Moleküle in Lösungen muss vorerst dahingehend beantwortet werden, dass sie wohl nicht stäbchenförmige, starre

Tabelle 5. Physikalisch-chemische Messungen an mit Natrium kondensierten Poly-Methylphenylenen.

Fraktion	Schmilzt zwischen °C	[ $\eta$ ]	Diffusionsmessungen in Toluol			Sedimentations- messungen in Toluol	
			$D_m$	$D_A$	g/100ml	$s_{20}$	g/100ml
W-F-Gemisch	145—160	0,05	21,8	20,8	0,28		
W-F 1	180—230	0,05	13,6	11,9	0,294	2,18	0,59
			13,6	12,1	0,147	2,21	1,60
						2,22	2,62
W-F 3	150—185						
W-F 5	135—155			31,5	0,292		

Tabelle 6. Vergleich der mit Kupfer und der mit Natrium kondensierten Poly-Methylphenylene.

Substanz	Kond. Mittel	$D_A$	$s_{20}^{\circ}$	$M$	$[\eta]$	Schmilzt zwischen ° C
S5	Kupfer	10,4	1,83	15 800	0,192	
S7	Kupfer	12,7	1,36	9 300		
S8	Kupfer	17,6	1,10	5 600	0,139	250–280
W-F 1	Natrium	12,1	2,20	16 400	~ 0,05	180–230

Gebilde sind, wie die Reaktionsgleichung erwarten liesse und es das Ziel der organisch präparativen Arbeit war. Wendet man die Beziehungen

$$D_A \cdot M = K_1 \log M - K_2$$

und

$$s^{\circ} = K_3 \log M - K_4$$

wie sie Riseman und Kirkwood<sup>14</sup> für stäbchenförmige Moleküle ableiten, an, so erhält man, wie die Abb. 6. zeigt, keinen linearen Zusammenhang zwischen den gefundenen Grössen, sondern gekrümmte Kurven.

Bessere Übereinstimmung der Messungen mit der Theorie findet man für die W. Kuhn und H. Kuhn'sche Beziehung<sup>15</sup>

$$s^{\circ} = K_1 + K_2 \sqrt{M}$$

und

$$1/D_A = K_3 + K_4 \sqrt{M}$$

für »undurchspülte Knäuel« (Abb. 7.).

Die Poly-Methylphenylene sind allerdings keine normalen »Knäuel«, denn die Eigenviskositäten steigen anders an, als bisher für geknäuelte Moleküle gefunden wurde (Abb. 5.). Die  $K'$  Werte, die sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität gemäss

$$\eta_{sp/c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (\text{Huggins }^{16})$$

errechnen lassen, liegen zwischen 0,89 und 1,3, was auf grosse Starrheit der Molekeln hindeutet. Aus den osmotischen Messungen könnte man auf Grund des  $\mu$ -Wertes (Tabelle 3.) annehmen, dass Assoziation eingetreten ist. Auch

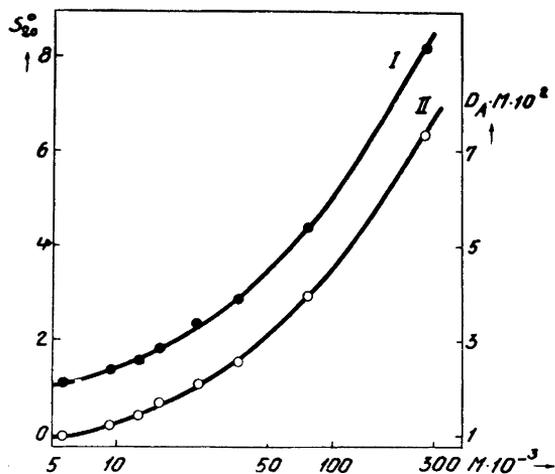


Abb. 6. I.  $s_{20}^0$  in Abhängigkeit vom  $\log M$ ;  
II.  $D_A \cdot M$  in Abhängigkeit vom  $\log M$ .

die ziemlich niedrigen  $f/f_0$  Werte (Tabelle 2.) können auf Assoziation zurückgeführt werden. Diese assoziierten Teilchen müssten aber sehr stabil sein, denn zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  war die Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl nicht deutlich zu beobachten (Kern und Gehm<sup>7</sup>).

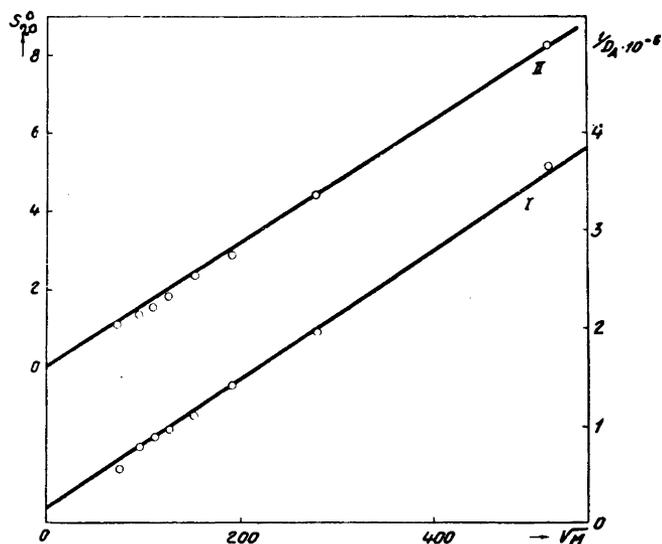


Abb. 7. I. Die Abhängigkeit von  $1/D_A$  von  $\sqrt{M}$ .  
II. Die Abhängigkeit von  $s_{20}^0$  von  $\sqrt{M}$ .

Es ist also schwierig, eine definitive Aussage über die Gestalt dieser Moleküle oder Assoziante zu machen. Es ist auf Grund der Untersuchungen nicht unwahrscheinlich, dass die Makromoleküle der Poly-Methylphenylene, wie sie aus der angewandten Reaktion stammen, ziemlich starr aber nicht linear sind. Es könnte sich vielleicht um kompakte, verhakte Gebilde handeln. Eine endgültige Antwort auf diese Frage lässt sich erst dann geben, wenn besser fraktionierte und auch nach anderen Methoden hergestellte Poly-Methylphenylene eingehend untersucht sind, ein Problem, das zur Zeit weiter bearbeitet wird.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Diffusions- und Sedimentationsmessungen an fraktionierten, benzollöslichen Poly-Methylphenylenen, die nach der Ullmannschen Reaktion durch Kondensation von 4,4'-Dijod-3,3'-dimethyl-diphenyl mit Kupferpulver hergestellt wurden, ergeben, dass das Reaktionsgemisch Substanzen vom Molekulargewicht etwa 1 000 bis 300 000 enthält. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Molekulargewichte wurden durch osmotische Messungen bestätigt.

Die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und den Sedimentations- sowie Diffusionskonstanten, sowie die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind nicht leicht zu erklären und lassen vermuten, dass die untersuchten Makromoleküle nicht lineare stabförmige Gebilde sind, sondern vielleicht recht starre Knäuel.

Poly-Methylphenylene, die nach der Würtz-Fittigschen Synthese mit Natrium hergestellt sind, unterscheiden sich wesentlich von den nach Ullmann kondensierten Produkten.

Der Verfasser möchte nicht versäumen, dem Vorsteher des Institutes, Herrn Professor Stig Claesson, für die ihm gebotene Gelegenheit, diese Arbeit unter seiner Anleitung hier ausführen zu können, vielmals zu danken. Tekn. lic. Kirsti Granath danke ich besonders für ihre wertvolle Unterstützung und Einführung in die Messtechnik der hier angewandten Methoden. Herrn Assistent Ewald Hellman und Fräulein Anna-Lisa Norling verdanke ich viele wertvolle Ratschläge und die Ausführung der zahlreichen Berechnungen. Das Schwedische Institut, Stockholm, gewährte mir ein Stipendium, das meinen Aufenthalt in Uppsala ermöglichte; auch hierfür meinen aufrichtigen Dank.

Herrn Professor Dr. W. Kern, Universität Mainz, danke ich für sein reges Interesse an diesen Untersuchungen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen meiner noch nicht eingereichten Dissertation ausgeführt.

## LITERATURNACHWEIS

1. Pummerer, R. u. Bittner, K. *Ber.* **57** (1924) 84.
2. Vorländer, D. *Z. physik. Chem.* **126** (1927) 470.
3. Kuhn, R. u. Zumstein, F. *Ber.* **59** (1926) 488.
4. Busch, M. u. Weber, B. *J. prakt. Chem. N F* **146** (1936) 1.
5. Goldfinger, G. *J. Polymer Sci.* **4** (1949) 93.
6. Kern, W. u. Gehm, R. *Angew. Chem.* **62** (1950) 337.
7. Kern, W. u. Gehm, R. Unveröffentlichte Arbeiten; Gehm, R. Diplomarbeit, Mainz (1950).
8. Claesson, S. *Nature* **158** (1946) 834.
9. Lamm, O. Inaugural Dissertation, Uppsala (1937).
10. Svedberg, I. u. Pedersen, K. O. *Die Ultrazentrifuge*. Leipzig (1940).
11. Schulz, G. V. *Z. physik. Chem.* **A 176** (1936) 317, **B 52** (1942) 1.
12. Bawn, C. E. H. *The chemistry of high polymers*. London (1948).
13. Gillam, A. u. Hey, D. *J. Chem. Soc.* (1939) 1170.
14. Riseman, J. u. Kirkwood, G. *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 512.
15. Kuhn, W. u. Kuhn, H. *Helv. Chim. Acta* **26** (1943) 1394.
16. Huggins, M. *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1712.

Eingegangen am 23. Dezember, 1950.