

vailer sur des quantités de quelques milligrammes avec des erreurs inférieures à 15%.

Nous remercions le Prof. K. H. MEYER qui fut l'instigateur de ce travail.

R. A. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie organique et inorganique de l'Université de Genève, le 27 mars 1947.

Summary

The qualitative and quantitative analysis of synthetic mixtures of non-isomeric and isomeric methylated glucoses, as present in the hydrolysate of methylated glucopolysaccharides, has been achieved by hydrogenation of the methylated sugars to the corresponding methylated hexitols, esterification with *p*-azobenzoylchlorid, and chromatographic analysis on activated alumina.

Mise en évidence d'une réaction d'échange de brome entre le brome libre et le tétrabromure de sélénium

1° Etude du système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$

Dans le but de rechercher la possibilité d'existence d'une réaction d'échange d'atomes de brome entre les molécules de brome et les molécules de bromure de sélénium, nous avons réalisé les expériences suivantes: Le bromure de sélénium est préparé par action d'une solution de brome dans le sulfure de carbone sur du sélénium amorphe. Ce dernier est placé dans un creuset contenu dans une fiole de Erlenmeyer à tubulure latérale. La solution de brome est versée par une ampoule à brome qui traverse le bouchon de la fiole de Erlenmeyer.

On met un léger excès de brome (500 mg pour 100 mg de Se). Le sélénium disparaît alors entièrement et se transforme en Br_4Se qui reste dissous dans CS_2 .

Une solution de radiobrome dans le sulfure de carbone est alors directement versée dans le creuset par l'ampoule à brome.

On met autant de radiobrome que le tétrabromure renferme de brome inactif.

Le système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$ est alors constitué et des réactions d'échange peuvent se produire.

Pour les constater, il reste à séparer le brome du tétrabromure de sélénium. Dans ce but, la tubulure de la fiole de Erlenmeyer est reliée par l'intermédiaire d'une garde à chlorure de calcium à un tube de Liebig contenant une solution de soude.

On chauffe la fiole de Erlenmeyer au bain-marie à 45° C et on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau dans l'installation.

Dans ces conditions, le sulfure de carbone s'évapore puis le brome passe et est absorbé dans le tube de Liebig par la soude.

On précipite alors la solution du Liebig par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité de bromure d'argent N° 1.

Dans le creuset, il reste le composé Br_4Se qui est décomposé par l'eau, puis traité par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité N° 2.

Une partie du radiobrome utilisé ici est d'ailleurs directement transformé en bromure d'argent, afin de servir d'élément de comparaison (précipité N° 3).

L'expérience montre que l'activité spécifique des précipités 1 et 2 sont sensiblement égales. Celle du précipité 3 est sensiblement double.

On en conclut que dans les conditions de l'expérience (durée de l'évaporation du CS_2 : environ 1 heure) il y a échange complet entre Br_2Se et Br_2^* :



2° Etude du système $\text{Br}_4^*\text{Se}-\text{Br}_2$

A titre de contre-épreuve, l'étude complémentaire classique a été effectuée.

Le radiobromure de sélénium était préparé d'abord. Afin d'être sûr de ne pas laisser de radiobrome libre, Br_4^*Se était formé par action successive de 2 atomes-g de radiobrome et de 2 atomes-g de brome inactif sur 1 atome-g de sélénium (dans CS_2).

Enfin, le brome inactif supplémentaire était introduit par une deuxième ampoule à brome que comportait l'installation afin d'éviter toute souillure.

Les résultats de cette étude ont confirmé entièrement ceux de la première.

SAINT PRIEST, SAUTREAU, MUXART,
P. et R. DAUDEL

Institut du Radium, Paris, le 17 février 1947.

Summary

A complete exchange is observed between Br_4Se and Br_2 in CS_2 at 45° C.

Zur Kenntnis der Vernetzungspolymerisation

Die Eigenschaften der Mischpolymerisate zwischen einer Monovinylverbindung und kleinen Mengen einer Divinylverbindung wurden von STAUDINGER und seinen Mitarbeitern an der Mischpolymerisation von Styrol und Divinylbenzol in grundlegenden Arbeiten untersucht¹. Danach entstehen unter geeigneten Bedingungen unlösliche, begrenzt quellbare Polymerisate. Die Quellfähigkeit dieser Mischpolymerisate, welche sie als geeignete Modellsubstanzen für verschiedene kolloidchemische Probleme erscheinen läßt², ist durch zwei Größen bestimmt: durch die mittlere Kettenlänge der Polymerisate und durch die Anzahl der Vernetzungsstellen zwischen den Kettenmolekeln. Während die erste Größe mit der Sicherheit bekannt ist, mit der das für die mittlere Kettenlänge Hochpolymerer überhaupt der Fall ist, bildet die Ermittlung des Vernetzungsgrades ein neuartiges Problem.

Man wird vielleicht zunächst geneigt sein, die Zahl der Vernetzungsstellen gleich der Zahl der in der ursprünglichen Mischung vorhandenen Molekeln der Divinylverbindung – des Vernetzers – zu setzen. Macht man die – wohl in den meisten Fällen zutreffende – Voraussetzung, daß der Einbau des Vernetzers in das Polymerisat überwiegend bei der Wachstumsreaktion erfolgt, so ist diese Gleichsetzung aber nur dann berechtigt, wenn der zeitliche Abstand, in dem die beiden ungesättigten Gruppen einer Vernetzermolekel zur Reaktion gelangen, klein ist gegenüber der gesamten Polymeri-

¹ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934). – H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

² Vgl. J. W. BREITENBACH und H. P. FRANK, Mh. Chem., im Druck.