

Dehydro-benzaldibenzoxanthan (IV): 30 g einer 50-proz. $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Mischung werden in einem Kolben in einem Salzbad, das während der Dauer der folgenden Behandlung eine Temperatur von 230° zeigt, geschmolzen. In die Schmelze werden 4.0 g des Bromierungsproduktes III anteilsweise eingetragen; dabei rührt man die Schmelze mit einem Glasstab um. Innerhalb 8—10 Min. ist die Reaktion zu Ende. Man läßt die tiefrote Schmelze an der Luft etwas erkalten und gießt in zähflüssigem Zustand in Wasser ein. Es wird so lange auf dem Wasserbad belassen, bis die anorganischen Salze in Lösung gegangen sind, und der Stoff in orangeroten Flocken zusammenballt. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man 3.3 g. Nun wird mehrmals mit je 100 ccm Eisessig ausgekocht, bis alles gelöst ist. Aus dem Eisessig krystallisieren große orangefelbe Blättchen. Analyserein erhält man den Körper, wenn man 2-mal in wenig Pyridin löst und in die 8- bis 10-fache Menge Methanol hineinfiltiert. Schmp. $196\text{--}197^\circ$. Halochromie gelb mit grüner Fluoreszenz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 91.3, H 4.3. Gef. C 91.32, H 4.55⁵⁾.

Perchlorat: Das Dehydroäthylen IV wird in Eisessig tropfenweise mit 70-proz. HClO_4 versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Aus Nitrobenzol dunkelrote, grünlich glänzende Krystalle vom Schmp. 258° (Zers.). Durch Hydrolyse in Pyridin/Wasser wird das Dehydroäthylen zurückgewonnen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.57. Gef. Cl 7.45.

Mit Brom liefert das Dehydroäthylen IV ein rotes Bromid, das noch nicht näher untersucht wurde.

172. Johann Wolfgang Breitenbach und Hedwig Schneider: Über das Molekulargewicht von Polymerisaten.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 5. August 1943.)

In der kinetischen Behandlung von Makropolymerisationen, d. s. Polymerisationsvorgänge, die zu hochpolymeren Produkten führen, spielt das Molekulargewicht der unter bestimmten Bedingungen gebildeten Hochpolymeren eine ausschlaggebende Rolle. Bei der einfachst möglichen Fassung der kinetischen Ansätze ist nämlich der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate gleich der mittleren Kettenlänge der ablaufenden Polymerisations-Kettenreaktion¹⁾.

Charakterisiert werden die Polymerisate durch Viscositätsmessungen. Die viscosimetrische Methode ist aber keine absolute, sondern muß durch eine unabhängige thermodynamische Methode geeicht werden. Als solche wird besonders von Staudinger und seinen Schülern die Bestimmung des osmotischen Drucks verwendet²⁾. Osmotische Bestimmungen können aber nicht an den unmittelbar interessierenden Polymerisaten ausgeführt werden, sondern nur an solchen, die etwa durch fraktionierte Fällung stark verein-

⁵⁾ Die Analyse verdanken wir Hrn. Dipl. chem. Peter Vogel.

¹⁾ J. W. Breitenbach, Monatsh. Chem. **71**, 275 [1938].

²⁾ G. V. Schulz, „Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen“ in Röhrs, Staudinger, Vieweg. Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. 2, J. F. Schumanns Verlag, München-Berlin.

heitlicht wurden. Die Übertragung des an diesen Stoffen gefundenen Zusammenhangs zwischen Viskositätserhöhung und osmotisch bestimmtem Molekulargewicht auf unfraktionierte Polymerisate ist natürlich nur möglich, wenn für beide der prozentuelle Anteil der verschiedenen Polymerisationsgrade, also die sogenannte Verteilungsfunktion, bekannt ist. Das ist aber nur sehr unvollkommen der Fall, und hier liegt u. E. noch eine grundsätzliche Schwäche der Methode.

Ein zweites, vielleicht noch schwerer wiegendes Bedenken ergibt sich daraus, daß die in letzter Zeit von der Staudingerschen Schule ausgeführten umfangreichen osmotischen Messungen die ursprünglich von Staudinger geforderte Proportionalität zwischen Grundviskosität und mittlerem Polymerisationsgrad³⁾ nicht bestätigen⁴⁾. Es kann also zur Zeit zum mindesten von einer gegenseitigen Stützung der viscosimetrischen und osmotischen Methode nicht gesprochen werden.

Bei dieser Lage der Dinge erschien es uns wünschenswert, die mittleren Molekulargewichte der in Frage kommenden Polymerisate auf einem weiteren unabhängigen Weg zu bestimmen. Frühere Versuche mit verschiedenen Wasserstoffacceptoren hatten uns gezeigt, daß wir mit diesen Stoffen eine zusätzliche Abbruchsreaktion in den Polymerisationsprozeß einführen können⁵⁾.

Wir haben also ein Mittel in der Hand, das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate in gesetzmäßiger und, da nur eine Teilreaktion beeinflußt wird, verhältnismäßig einfacher Weise herabsetzen zu können. Durch geeignete Wahl der Bedingungen muß es möglich sein, zu so niedrig molekularen Polymerisaten zu kommen, daß deren Molekulargewicht durch die klassischen Methoden (als genaueste kommt vor allem die kryoskopische in Frage) bestimmbar ist. Aus den gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den so bestimmten Molekulargewichten und der Konzentration des Wasserstoffacceptors müssen eindeutige Schlüsse auf das kryoskopisch nicht mehr bestimmbare Molekulargewicht der Hochmolekularen möglich sein.

1) Thermische Polymerisation bei Gegenwart von Chloranil.

Da wir uns schon anlässlich anderer Untersuchungen ausführlich mit der Polymerisationsfähigkeit von Styrol beschäftigt hatten, verwendeten wir dieses auch hier wieder. Um entsprechend niedermolekulare Polymerisate zu erhalten, mußte ein Wasserstoffacceptor mit hoher Abbruchwirkung verwendet werden. Als solche hatten sich Chinone mit hohem Oxydationspotential erwiesen⁶⁾. Versuche mit Benzochinon zeigten, daß dieses zwar in dem gewünschten Sinne wirksam war, daß sich aber hier der Abbruchs-

³⁾ Bezüglich der Bezeichnung und Definition der aus Viskositätsmessungen erhaltenen Größe herrscht leider in der Literatur keine Übereinstimmung. Wir benutzen den von A. Matthes, *Angew. Chem.* **54**, 517 [1941], vorgeschlagenen Ausdruck „Grundviskosität“; als Konzentrationseinheit verwenden wir aber nicht wie Matthes 1g/100 ccm, sondern in Übereinstimmung mit H. Staudinger u. Mitarbeitern 1 g/l.

⁴⁾ Vergl. H. Staudinger, *Ztschr. Elektrochem.* **49**, 7 [1943].

⁵⁾ Vergl. J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, *Ztschr. physik. Chem.* [A] **190**, 361 [1942]; J. W. Breitenbach u. V. Taglieber, *B.* **76**, 272 [1943]; unveröffentlichte Versuche zeigten als ebenfalls wirksam Nitrobenzol, Schwefel und Jod.

⁶⁾ J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, *Fußn.* 5.

wirkung noch in unübersichtlicher Weise eine oder mehrere Nebenreaktionen überlagerten. Wir hielten zunächst die bekanntlich sehr reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Benzochinons für die Ursache dieser Nebenreaktion und verwendeten für einige weitere Versuche sein Tetrachlorsubstitutionsprodukt, das Chloranil. Um die für unseren Zweck geeigneten Reaktionsbedingungen zu finden, verfolgten wir bei verschiedenen Chloranilaustragskonzentrationen und Temperaturen die Reaktion zwischen Chloranil und Styrol durch colorimetrische Bestimmung des Chloranilumsatzes und gravimetrische des Styrolumsatzes. Die Extinktion der Lösung wurde mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange⁷⁾ gemessen und daraus die Chloranilkonzentration unter der Voraussetzung berechnet, daß die gesamte Extinktion durch gelöstes Chloranil verursacht sei. Dazu hielten wir uns anfänglich für berechtigt, da bei genügend langer Reaktionsdauer die Chloranil-Styrol-Mischungen völlig farblos wurden.

Tafel 1.

Polymerisation des Styrols mit 5×10^{-3} Molen Chloranil je Mol Styrol bei 90° unter Sauerstoffausschluß.

Reaktionsdauer Stdn.	Konzentration Mole Chlor- anil/Mol Styrol	Styrolumsatz %
0	5.00×10^{-3}	0
10	4.36×10^{-3}	0.04
20	3.81×10^{-3}	0.24
30	3.29×10^{-3}	0.38
35	3.08×10^{-3}	0.44
40	2.84×10^{-3}	0.50
49	2.44×10^{-3}	0.58
50	2.40×10^{-3}	0.71
70	1.66×10^{-3}	0.79
90	0.95×10^{-3}	1.13
110	0.47×10^{-3}	1.33
133	0.13×10^{-3}	1.56
143	0.02×10^{-3}	4.56

Tafel 2.

Polymerisation des Styrols mit 1×10^{-4} Molen Chloranil je Mol Styrol bei 90° unter Sauerstoffausschluß.

Reaktionsdauer Stdn.	Konzentration Mole Chlor- anil/Mol Styrol	Styrolumsatz %
0	1.00×10^{-4}	--
1	0.6×10^{-4}	0.014
2	0.23×10^{-4}	0.06
3	0.05×10^{-4}	0.12
3.5	--	0.26

⁷⁾ J. W. Breitenbach u. V. Taglieber, Fußn. 5.

Aus einem größeren Versuchsmaterial teilen wir als charakteristisch zwei Reaktionsverläufe mit. Aus Tafel 2 ergibt sich für die Chloranilkonzentration 1×10^{-4} eine Umsatzgeschwindigkeit von 0.39×10^{-4} Mol Chloranil/Mol Styrol je Stunde, während nach Tafel 1 die entsprechende Geschwindigkeit maximal 0.15×10^{-4} betragen würde; daraus kann man schon schließen, daß doch auch aus Chloranil und Styrol primär in einer Nebenreaktion ein farbiges Produkt gebildet wird, das nun selbst wieder, allerdings viel schwächer als das Chloranil, als Polymerisationsverzögerer wirkt. Zu demselben Ergebnis kommt man auch, wenn man das Verhältnis zwischen Chloranil- und Styrolumsatz betrachtet. Bei einer mittleren Chloranilkonzentration von 4.5×10^{-3} Molen Chloranil je Mol Styrol werden auf zwei Mole Styrol ein Mol Chloranil umgesetzt, bei einer solchen von 6×10^{-5} auf 7.8 Mole Styrol ein Mol Chloranil; aus Tafel 1 würde man für eine scheinbare mittlere Chloranilkonzentration von 3.0×10^{-4} das offenbar zu große Verhältnis 7.3 zu 1 erhalten.

Um aber doch ein genaueres Bild von der Art der entstehenden Produkte zu haben, führten wir mit 5×10^{-3} Molen Chloranil je Mol Styrol bei 90° einen Polymerisationsversuch mit einer größeren Menge aus. Die Ergebnisse bezüglich Chloranil und Styrolumsatz stimmten mit Tafel 1 überein. Das Reaktionsprodukt war eine braune, zähe und klebrige Masse, die in Methanol löslich war. Sein mittleres Mol.-Gew. lag bei 360, und es wies einen Chlorgehalt von 23.0% auf. Die Farbe und auch die angegebenen Zahlen sprechen deutlich dafür, daß es noch in größerer Menge ein Reaktionsprodukt zwischen Chloranil und Styrol enthält, das nach unserer Meinung nichts mit der Abbruchreaktion zu tun hat. Man wird dieses Nebenprodukt sich wohl am ehesten durch eine Additionsreaktion entstanden denken müssen, wobei das Styrol u. U. als Dienkomponente reagieren kann. Eine Trennung von den niedrig molekularen Styrolpolymerisaten haben wir nicht versucht.

2) Peroxydkatalyse in Gegenwart von Chloranil.

Die Nebenreaktionen, welche bei den für präparative Zwecke in Frage kommenden Konzentrationen und Temperaturen die thermische Polymerisation bei Gegenwart von Chloranil eben für diese Zwecke unbrauchbar machen, betrachten wir als Additionsreaktionen. Während nun die Polymerisationsreaktion gegen katalytische Einflüsse sehr empfindlich ist, verhalten sich bekanntlich Additionsreaktionen vom Typus der Diels-Alderschen Dien-Synthese entgegengesetzt. Wir haben daher versucht, die Polymerisation bei Gegenwart von Chloranil bei tieferen Temperaturen katalytisch anzuregen. Als Katalysator verwenden wir das verhältnismäßig gut untersuchte Benzoylperoxyd. Die ersten Versuche bestätigten voll unsere Erwartung: Farbige Nebenprodukte wurden tatsächlich nur in verschwindender Menge gebildet. An den Polymerisaten, die wir bei den kinetischen Versuchen in geringer Menge erhalten hatten, wurden zunächst Mol.-Gew.-Bestimmungen nach der Mikromethode von Rast-Pirsch in Dibromcamphan ausgeführt und dabei Molekulargewichte von etwa 400—600 erhalten⁸⁾. Später stellten wir uns größere Mengen dieser Polymerisate her und fanden durch kryoskopische Messungen in Benzol, daß die Molekulargewichte in Wirklichkeit rund um eine

⁸⁾ J. W. Breitenbach u. V. Taglieber, Fußn. 5.

Größenordnung höher liegen. Die großen Schmelzpunktserniedrigungen im Dibromcamphan wurden durch thermischen Zerfall der Polymerisate bei der Schmelztemperatur des Dibromcamphans (172°) hervorgerufen. Dieser Zerfall weist schon darauf hin, daß es sich nicht um einfache Styrolpolymerisate handeln kann. Aus dem Mol.-Gew. und Chlorgehalt der Polymerisate geht mit voller Sicherheit die unerwartete und bemerkenswerte Tatsache hervor, daß bei Gegenwart von Peroxyden das Chloranil mit der wachsenden Kette auch unter Aufrechterhaltung ihrer Wachstumsfähigkeit reagiert, so daß also eine größere Anzahl von Chloranilmolekülen in die Kette eingebaut werden kann⁹⁾.

Tafel 3.

Polymerisate bei Gegenwart von Chloranil und Peroxyd gewonnen.

Katalysator	Grundviscosität	Chlorgehalt	Mol.-Gew.
Benzoylperoxyd	1.00×10^{-2}	38.35 %	4750 ± 450
<i>o</i> -Brom-benzoylperoxyd	1.38×10^{-2}	39.35 %	7940 ± 650
<i>o</i> -Brom-benzoylperoxyd	1.34×10^{-2}	39.15 %	8140 ± 900

Dieser eigentümliche Umstand macht es natürlich unmöglich, aus den Messungen an Polymerisaten, die bei Gegenwart von Peroxyd und Chloranil erhalten werden, Schlüsse auf das Mol.-Gew. von reinen Styrol-Polymerisaten zu ziehen.

Die Verwendung des Chloranils und wahrscheinlich auch der meisten anderen Chinone zur Herabsetzung der mittleren Kettenlänge in präparativem Maßstab stößt somit auf noch nicht überwundene Schwierigkeiten.

3) Polymerisation bei Gegenwart von Peroxyden allein.

Bei unseren Versuchen über die Beschleunigung der Polymerisation durch Peroxyde hat es sich herausgestellt, daß diese Stoffe neben der starken Beschleunigung der Startreaktion auch einen zusätzlichen Kettenabbruch hervorrufen¹⁰⁾. Wir haben daher versucht, den gesetzmäßigen Übergang zu niedrig-molekularen Produkten durch Peroxydzusatz allein zu erreichen. Die Abbruchwirkung des Benzoylperoxyds (und des *p*-Brom-benzoylperoxyds, s. u.) ist allerdings für diese Zwecke noch zu gering. Wir haben aber gefunden, daß die *ortho*-substituierten Peroxyde, *o*-Chlor- und *o*-Brom-benzoylperoxyd, eine vielfach stärkere Wirkung haben und haben daher einige Versuche mit *o*-Brom-benzoylperoxyd ausgeführt.

Wie zu erwarten, entstehen bei der höchsten Peroxydkonzentration die Polymerisate mit der kleinsten Grundviscosität. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 50° auf 70° hat nur einen verhältnismäßig

⁹⁾ Über den Umfang dieser Erscheinung sowohl was die Chinon- als auch die Vinylkomponente betrifft, über die Konstitution der Polymerisate und über die kinetische Bedeutung werden wir in einer späteren Arbeit ausführlich berichten. Schon jetzt weisen wir aber darauf hin, daß die von Breitenbach und Taglieber vertretene Ansicht über den katalytischen Charakter der Peroxydbeschleunigung und über die Abbruchwirkung der Peroxyde voll aufrecht erhalten wird.

¹⁰⁾ J. W. Breitenbach u. V. Taglieber, Fußn. 5.

schwachen Einfluß auf die Grundviscosität des Polymerisates. An den Polymerisaten 10, 13 (niedrige Umsätze) und 12 (hoher Umsatz) haben wir kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ausgeführt (Tafel 5).

In der letzten Spalte der Tafel 5 ist der Quotient aus Grundviscosität $[\eta]$ und Polymerisationsgrad, der sog. \bar{K}_m -Wert nach Staudinger angegeben.

Tafel 4.

Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von *o*-Brom-benzoylperoxyd unter Sauerstoffausschluß.

Mole <i>o</i> -Brom-benzoylperoxyd/ Mol Styrol	Polymeri- sations- temp.	Reaktions- dauer Stdn.	Styrolumsatz %	Grundviscosität	Nr.
1×10^{-3}	50°	5	9.9	3.31×10^{-2}	1
		15	25.6	3.89×10^{-2}	2
		23	31.0	4.12×10^{-2}	3
		75	68.7	10.80×10^{-2}	4
4×10^{-3}	50°	5	15.8	1.59×10^{-2}	5
		10	31.7	1.79×10^{-2}	6
		23	47.8	2.36×10^{-2}	7
		75	87.3	7.66×10^{-2}	8
10×10^{-3}	50°	2.5	16.2	0.94×10^{-2}	9
		5	29.7	1.02×10^{-2}	10
		10	47.4	1.13×10^{-2}	11
		75	94.0	3.61×10^{-2}	12
	70°	1	32.4	0.99×10^{-2}	13

Unser Versuchsmaterial ist noch zu klein, um daraus einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem Mol.-Gew. der Polymerisate und der Peroxyd-konzentration herzuleiten, im Prinzip können wir aber die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, als gelöst betrachten. Die im Vergleich zum Chloranil

Tafel 5.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol.

Nr.	Benzol g	Sbst. g	ΔT°	Unter- kühlung	Mol.- Gew.	Mittel- wert	$[\eta]$ P	
10	13.04	0.4520	0.053 ₅	1.43°	3520	3520	3.02×10^{-4}	
			0.052 ₅	1.54°	3610			
			0.117	2.25°	3390			
			0.104	0.90°	3550			
12	17.58	0.5202	0.019 ₈	1.26°	8010	8200	4.59×10^{-4}	
			0.018 ₈	1.36°	8480			
			1.0462	0.039 ₆	1.56°			8190
			0.039 ₆	1.48°	8100			
13	13.04	0.3588	0.048 ₅	0.70°	2980	3190	3.23×10^{-4}	
			0.045 ₅	0.70°	3180			
			0.6166	0.072 ₃	0.28°			3310
			0.074 ₃	0.28°	3280			

doch noch schwache Abbruchwirkung des *o*-Brom-benzoylperoxyds bedingt, daß unsere kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen sich an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Beckmannschen Methode bewegen. Wir haben die Bestimmungen mit aller Sorgfalt ausgeführt; die beobachteten Effekte können als durchaus gesichert betrachtet werden.

Wie W. Kern und H. Kämmerer gezeigt haben¹¹⁾, enthalten die durch Katalyse mit *p*-Brom-benzoylperoxyd (das in seiner katalytischen Wirksamkeit nach Angabe dieser Autoren dem unsubstituierten Benzoylperoxyd sehr ähnlich ist) in Toluollösung hergestellten Polystyrole chemisch gebundenes Brom. Einige an unseren Polymerisaten durchgeführte Analysen zeigen, daß dies auch hier der Fall ist (unsere Versuche sind ohne Toluolzusatz ausgeführt).

Tafel 6.

Nr.	Mol.-Gew.	Bromgehalt	Atome Brom/Mol
10	3520	2,16 %	0,95
12	8200	1,19 %	1,22
13	3190	2,51 %	1,00

Die Polymerisate enthalten in erster Annäherung ein Atom Brom je Molekel. Dieser Befund ist sicher für die kinetische Behandlung der Peroxydkatalyse von Bedeutung.

Wie schon erwähnt, ist unser Versuchsmaterial noch nicht groß genug, um eine Grundlage für die Berechnung der Molekulargewichte von Polymerisaten, die nicht mehr kryoskopisch bestimmbar sind, abzugeben. Es ermöglicht aber doch schon eindeutige Schlüsse auf die Brauchbarkeit osmotischer und viscosimetrischer Methoden zur Mol.-Gew.-Bestimmung im Gebiete von Molekulargewichten bis etwa 10000, die nach der bisher üblichen Berechnung sich allerdings, wie wir sogleich zeigen werden, bis auf mindestens 45000 belaufen sollten. Wir vergleichen dazu die von uns ermittelten K_m -Werte, mit den in der Literatur angegebenen. G. V. Schulz und E. Husemann¹²⁾ führen Viscositäts- und osmotische Messungen an Polymerisaten aus, die durch Polymerisation von Styrol, das in Toluol in verschiedenen Konzentrationen gelöst war, mit Benzoylperoxyd als Katalysator gewonnen wurden. Zur Messung des osmotischen Drucks müssen diese Polymerisate durch fraktionierte Fällung in einheitlichere Fraktionen zerlegt werden. Als niedrigst molekulare Fraktion wird eine solche mit der Grundviscosität $1,92 \times 10^{-2}$ gemessen. Aus dem osmotischen Druck wird dafür ein mittleres Mol.-Gew. von 42800 berechnet. Daraus folgt ein K_m -Wert von $0,47 \times 10^{-4}$. Ähnliche Werte ergeben sich auch für alle anderen von den Autoren durch Benzoylperoxydkatalyse bei verschiedenen Temperaturen und in Toluollösung verschiedener Styrolkonzentration erhaltenen Fraktionen, die eine Grundviscosität bis zu $26,1 \times 10^{-2}$ hatten. Aus dem K_m -Wert von Fraktionen leiten G. V. Schulz und A. Dinglinger¹³⁾ für unfraktionierte Polymerisate einen \bar{K}_m -Wert

$$\bar{K}_m = 1,43 \times K_m$$

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 81 [1942].

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 246 [1938].

¹³⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Ztschr. physik. Chem. [B] **43**, 47 [1939].

ab, was in dem hier betrachteten Fall $K_m = 0.67 \times 10^{-4}$ ergibt. Dieser K_m -Wert wird von Schulz und Husemann auf unfraktionierte Polymerisate mit einer Grundviscosität bis herunter zu 0.7×10^{-2} angewandt. In diesen Bereich fallen aber auch die von uns untersuchten Polymerisate, für die wir kryoskopisch als niedrigsten K_m -Wert 3.02×10^{-4} finden; d. h., die auf osmotisch-viscosimetrischem Weg bestimmten Molekulargewichte von Polymerisaten sind mindestens um das 4.5-fache zu groß. Dieses überraschende Ergebnis läßt es als möglich erscheinen, auch durch thermische Polymerisation in Toluollösung bei nicht allzu großer Verdünnung zu Polymerisaten mit kryoskopisch bestimmbarem Molekulargewicht zu gelangen, da z. B. nach Schulz, Dinglinger und Husemann¹⁴⁾ in einer 0.6-mol. Lösung von Styrol in Toluol bei 132° ein Polymerisat mit der Grundviscosität 3.2×10^{-2} entsteht.

Aber auch bei der Auswertung von Viscositätsmessungen zu relativen Bestimmungen muß man vorsichtig sein, da bei einer Änderung des mittleren Mol.-Gew. während der Polymerisation die Änderung der Grundviscosität, wie Polymerisat 10 und 12 zeigen, keineswegs proportional der Mol.-Gew.-Änderung geht. Auf diesen Umstand wurde schon vor längerer Zeit hingewiesen¹⁵⁾, und die hier mitgeteilten Zahlen sind eine klare Bestätigung dieser Auffassung.

Kern und Kämmerer¹¹⁾ haben, wie schon erwähnt, Viscositätsmessungen und Bestimmungen des Bromgehaltes an Polystyrolen ausgeführt, die durch Katalyse mit *p*-Brom-benzoylperoxyd in Toluollösung gewonnen wurden. In dieser Arbeit ermitteln die Autoren das Mol.-Gew. der Polymerisate zwar nicht — wie der Titel „Die chemische Molekulargewichtsbestimmung usw.“ andeutet — auf chemischem Wege, sondern physikalisch aus Viscositätsmessungen, u. zwar mit dem, wie unsere Messungen zeigen, sicher unrichtigen K_m -Wert 0.46×10^{-4} . Aus dem Bromgehalt schließen sie lediglich, daß das Polymere 3.0—5.8 Atome Brom in der Molekel enthält. Der merkwürdig hohe Bromgehalt, für den die Autoren selbst keine einleuchtende Erklärung geben können, spricht wohl auch für die Unzuverlässigkeit der verwendeten K_m -Konstanten, und man wird also auch hier annehmen können, daß der Bromgehalt nicht um 4, sondern um 1 Atom Brom je Molekel liegt.

Zum Schluß sei festgestellt, daß die K_m -Werte unserer Versuche Nr. 10 und 13, d. h. der Polymerisate bei niedrigem Umsatz (3.0×10^{-4} , 3.2×10^{-4}) befriedigend mit den Werten übereinstimmen, die schon vor längerer Zeit von Staudinger und Heuer¹⁶⁾ an einigen durch Zinntetrachlorid-Katalyse gewonnenen Styrolpolymerisaten ebenfalls kryoskopisch erhalten wurden.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Halogenbestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des I. Chem. Universitäts-Laboratoriums Wien, Leiter Dr. Kurt Horeischy, ausgeführt.

¹⁴⁾ G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. [B] **43**, 385 [1939].

¹⁵⁾ J. W. Breitenbach, Monatsh. Chem. **71**, 734 [1938].

¹⁶⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 180; Springer-Verlag, Berlin 1932.