

zu tief gefunden, die visuelle Korrektur ist um den Betrag der Verschiebung *positiv*. Auch die Korrektur bei der objektiven pH-Messung im *Lange*-Kolorimeter ist *positiv*, da durch Erhöhung der Farbtüchtigkeit größere Absorptionswerte gefunden werden, als der Eichkurve entspricht (Abb. 2h); größere Werte bedeuten aber zu kleines pH; die notwendige Korrektur beträgt im Mittel + 0,05 pH.

Für besonders genaue Messungen an stark salzhaltigen Lösungen wird man eigene Eichkurven in Lösungen mit vergleichbaren Salzkonzentrationen aufnehmen müssen.

Tabelle 3 enthält die Halbwertstufen aller untersuchten Indikatoren, ohne und mit Salzzusatz und bei letzteren die anzuwendenden Korrekturen.

Tabelle 3. Halbwertstufen und Salzkorrektur.

Nr.	Indikator	Norm. des NaCl				Korrektur im <i>Lange</i> -Kolor.
		0,0	0,5	1,0	2,0	
247	Neutralblau R ...	11,22	—	—	—	—
248	Neutralblau B ...	11,29	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,19	— 0,03
567	Chromechtorange R	11,71	— 0,03	— 0,08	— 0,10	+ 0,04
245	Lanacylviolett ...	12,12	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,22	+ 0,05
531	Carbazolgelb W ..	~ 13,7	—	—	—	—
617	Chlorantinlicht- blau GLN	~ 13,8	—	—	—	—
1015	Coelestinblau	~ 14,7	—	—	—	—

Zusammenfassung.

Im pH-Bereich 10 bis 15 wurden Halbwertstufen und Salzfehler für vier Indikatoren exakt, für drei weitere die Halbwertstufen graphisch aus den Isochromaten ermittelt.

Kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Wir haben die Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids eingehend untersucht und geben im folgenden einen Überblick über unsere wichtigsten Ergebnisse. Eine ausführliche Veröffentlichung wird in Kürze erfolgen.

Wie schon früher festgestellt wurde, findet im Gegensatz zum Styrol eine rein thermische Polymerisation des Vinylchlorids nicht statt.¹ Zur Polymerisationsanregung wurden Benzoylperoxyd, o-Brombenzoylperoxyd und Dekalinhydroperoxyd verwendet.

1. Bei *Benzoylperoxydanregung* nimmt in dem untersuchten Bereich ($1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Benzoylperoxyd pro Mol Vinylchlorid, Polymerisationstemperaturen zwischen 20° und 70° C) die Polymerisationsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion bis zu sehr hohen Umsätzen ständig zu. Mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Vinylchlorid bei 50° wird z. B. der Polymerisationsumsatz bis 20% gut durch die Beziehung: % Polymeres = $1,94 t + 0,223 t^2$ (t = Reaktionsdauer in Stunden) dargestellt. Bei höheren Umsätzen wird die Geschwindigkeitszunahme schwächer.

2. Die *Geschwindigkeitszunahme* bei Anregung mit Benzoylperoxyd ist ein bei Vinylpolymerisationen sehr häufig auftretender Effekt. Es erscheint bemerkenswert, daß dieser Effekt nicht nur bei Bildung von im Monomeren löslichen Polymeren (z. B. Styrol), sondern auch beim Vinylchlorid auftritt, wo das Polymere im Monomeren praktisch unlöslich ist. Allerdings quillt das Polyvinylchlorid im Vinylchlorid, so daß mit steigendem Umsatz ein immer größerer Bruchteil der Reaktion in der gequollenen Polyvinylchloridphase stattfindet.

3. Die *Anfangsgeschwindigkeit* nimmt mit steigender Peroxydkonzentration zu. Es gelten z. B. mit guter Annäherung folgende Beziehungen (v_A = Anfangsgeschwindigkeit in % Umsatz pro Stunde) bei 40° : $v_A = 155 \cdot c^{0,75}$; bei 60° : $v_A = 131 \cdot c^{0,50}$ (c = Peroxydkonzentration in Molen pro Mol Vinylchlorid).

4. Die *Grundviskosität der Polymerisate* (gemessen in Tetrahydrofuran) und damit ihr mittlerer Polymerisationsgrad nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur ab; sie ist aber praktisch unabhängig von der Peroxydkonzentration und vom Polymerisationsumsatz. Sie beträgt 0,35; 0,22; 0,15; 0,10; 0,077; 0,066 bei den bei 20° ; 30° ; 40° ; 50° ; 60° ; 70° entstandenen Polymerisaten. Die plausibelste Erklärung für die bemerkenswerte Unabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Peroxydkonzentration ist die Annahme, daß das mittlere Molegewicht der Polymerisate durch eine Kettenübertragung zwischen wachsender Kette und Monomeren bestimmt ist.

5. *o-Brombenzoylperoxyd* ergibt eine etwa drei- bis viermal so große Polymerisationsgeschwindigkeit als Benzoylperoxyd, läßt aber die Grundviskosität der Polymerisate ungeändert.

6. *Dekalinhydroperoxyd* gibt nur eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und setzt auch die Grundviskosität der Polymerisate

¹ J. W. Breitenbach und W. Thury, Exper. 3, 281 (1947).

herab, das heißt neben der Polymerisationsanregung verursacht es eine Abbruchsreaktion, deren Geschwindigkeit größer ist als die der Übertragungsreaktion mit dem Monomerem.

7. *Sauerstoff* verzögert die peroxydangeregte Polymerisation. *Chloranil* ist ein stark wirksamer Verzögerer. Bei der Polymerisationsanregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd bei 50°C setzen $5,5 \cdot 10^{-5}$ Mole Chloranil pro Mol Vinylchlorid die Polymerisationsgeschwindigkeit auf etwa ein Hundertstel des unverzögerten Wertes herab. Das Chloranil ist unter diesen Bedingungen nach etwa 17 Stunden praktisch völlig verbraucht. Aus dem Vergleich mit der unverzögerten Polymerisation ergibt sich, daß bei dieser die kinetische Kettenlänge mindestens zehnmal so groß ist als die mittlere Kettenlänge der Polymerisate, ein weiterer Beweis für das Stattfinden einer Kettenübertragung.

8. Von schwächer wirksamen Verzögerern wurden *1,4-Naphthochinon* und *2-Methyl-1,4-naphthochinon* untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Befunden an Styrol besteht auch hier ein Zusammenhang zwischen verzögernder Wirkung und Normalpotential des Chinons. Das Naphthochinon mit dem höheren Normalpotential setzt Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge der Polymerisate stärker herab als Methylnaphthochinon.

Über die Chlorexpunkte von Alkoholen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 26. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Im Laufe von systematischen Untersuchungen über die Mischbarkeit von *Chlorex* mit primären aliphatischen Alkoholen, gesättigten verzweigten aliphatischen Alkoholen, einem ungesättigten aliphatischen Alkohol, fettaromatischen Alkoholen, sowie verschiedenen Diolen und Glycerin fanden wir bemerkenswert charakteristische Verhältnisse.

Die reinsten uns zugänglichen Alkoholpräparate wurden über gebranntem Kalk und geglühtem CuSO_4 getrocknet, über gebranntem Kalk fraktioniert destilliert und sofort zur Bestimmung der „Chlorexpunkte“ (50 : 50 Vol.-%) verwendet.