

Autor	β	a	c
Eigene Messungen	$61,3 \pm 0,3^\circ$	$8,1 \pm 2\%$	$9,3 \pm 2\%$
<i>K. R. Andress</i> ¹	$62 \pm 1^\circ$	$8,14 \pm 1\%$	$9,14 \pm 1\%$
<i>I. Sakurada</i> und <i>K. Hutino</i> ⁵	62°	8,1	9,1
<i>Hermans</i> und Mitarbeiter ⁶	62°	8,14	9,15
<i>K. H. Meyer</i> und <i>N. P. Badenhuizen</i> ¹⁰	62°	8,14	9,14

Das Schwärzungsverhältnis S_{A_3}/S_{A_4} der beiden Interferenzen A_3 und A_4 , die relativ gut im Photogramm aufgelöst werden konnten, wurde zu 1,27—1,30 abgeschätzt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zu größtem Dank verpflichtet. Weiteren Dank erlaube ich mir an dieser Stelle der Lenzinger Zellwolle und Papierfabriks AG. auszusprechen, die durch ihre Förderung die experimentelle Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Über mittleren Polymerisationsgrad und Startgeschwindigkeit bei der Polymerisation des Styrols.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Von *Breitenbach* und *Schulz*¹ wurde die Polymerisation des Styrols bei gleichzeitiger Anwendung von p-Chlorbenzoylperoxyd als Beschleuniger und von Thymochinon als Verzögerer untersucht. Diese Versuche können nun etwas weitergehend ausgewertet werden, da auf Grund osmotischer Bestimmungen² jetzt auch mit genügender Genauigkeit die mittleren Polymerisationsgrade der dabei entstehenden Polymerisate angegeben werden können. Diese Auswertung führt zu überraschenden Ergebnissen bezüglich der Startgeschwindigkeit der Polymerisation, so daß wir sie hier kurz durchführen wollen.

tensitätsmaximums von A_4 aus dem aufgespaltenen Diagramm, so ergibt sich der Netzebenenabstand zu $\sim 4,01$ — $4,06$ Å. In den angegebenen Fehlergrenzen von β , a und c ist diese Verschiebung mitberücksichtigt.

¹⁰ *K. H. Meyer* und *N. P. Badenhuizen*, Nature (London) **140**, 281 (1937).

¹ *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

² Unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *A. Renner*.

Es wurden Versuche³ bei 50° C und mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol ausgeführt:

Mole Thymochinon/Mol Styrol . . .	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Polymerisationsdauer in Stunden .	30,4	19,4	30,4	65
Chinonumsatz in %	—	29	22	18
Polymerisationsumsatz in %	13	0,78	0,69	0,89
Mittlerer Polymerisationsgrad des Polymeren	2800	220	150	75
Chlorgehalt des Polymeren in % .	—	0,52	0,84	1,18
Auf eine Polymermolekel umgesetzte Molekel Chinon	—	0,82	0,94	0,75
Peroxybruchstücke pro Polymermolekel	—	3,4	3,7	2,6

Durch $2 \cdot 10^{-4}$ Mole Thymochinon wird der Polymerisationsumsatz und der mittlere Polymerisationsgrad auf rund 5% des unverzögerten Wertes herabgesetzt; das heißt über 90% der wachsenden Ketten gehen eine Abbruchsreaktion mit dem Chinon ein. Der Einbau der Peroxybruchstücke kann also praktisch nur bei der Startreaktion erfolgen. Dem entspricht es auch, daß mit steigendem Zusatz an Verzögerer, wodurch die Kettenlänge der Polymerisate herabgesetzt wird, ihr Chlorgehalt zunimmt.

Das Erstaunliche ist aber nun, daß unter diesen Versuchsbedingungen *in einer Polymermolekel im Durchschnitt rund 3 Peroxybruchstücke enthalten sind*, während der Chinonumsatz etwa 1 Molekel Chinon pro gebildeter Polymermolekel beträgt.

Man weiß noch zu wenig über den Chemismus des Chinonabbruches, um beurteilen zu können, ob das angenäherte Verhältnis 1 : 1 stöchiometrische Bedeutung hat oder ob es sich um einen Zufall handelt; jedenfalls ist klar, daß das Thymochinon, im Gegensatz etwa zum Chloranil, keine Fähigkeit zur Mischpolymerisation mit dem Styrol hat.

Bezüglich der eingebauten Peroxybruchstücke kann unter den gewählten Versuchsbedingungen kaum ein Zweifel bestehen, daß jedes von ihnen eine Polymerisationskette gestartet hat und sich im Verlauf der weiteren Polymerisation im Mittel etwa drei solche gestartete Ketten zu einer Polymermolekel vereinigt haben. Das bedeutet aber, daß die Startgeschwindigkeit in diesem Fall etwa dreimal so groß ist als der Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlerem Polymerisationsgrad, den man bei Abwesenheit von Übertragungsreaktionen üblicherweise der Startgeschwindigkeit gleichsetzt.

Es erscheint uns als nicht ausgeschlossen, daß in anderen Fällen ein solches Verhalten eine Erklärungsmöglichkeit der beobachteten Wider-

³ Tabelle 5 auf Seite 471 der in Anm. 1 zitierten Arbeit.

sprüche⁴ zwischen der aus dem Polymerisationsgrad berechneten Startgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Umsatzes stark wirksamer Verzögerer bietet.

Polymerisationsanregung mit Di- α -thenoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

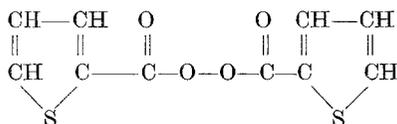
Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Kinetische Versuche über die Polymerisation halogenhaltiger Monomer¹, Mischpolymerisation mit halogenhaltigen Chinonen² und Polymerisation mit Tetrachlorkohlenstoff³ ließen es uns als wichtig erscheinen, zur Polymerisationsanregung ein Peroxyd zu verwenden, dessen Bruchstücke im Polymeren neben dem Halogen analytisch exakt quantitativ nachweisbar sind. Da es außerdem wünschenswert erschien, ein Peroxyd zu verwenden, von dem von vornherein eine dem Benzoylperoxyd ähnliche Wirkung zu erwarten war, haben wir ein dem Benzoylperoxyd entsprechendes Thiophenderivat dargestellt. Tatsächlich gelang die Synthese des Di- α -thenoylperoxyd



leicht durch Oxydation von α -Thenoylchlorid mit H_2O_2 in Pyridin unter Eiskühlung. Das Peroxyd ließ sich bei Kühlung mit CO_2 -Schnee aus Aceton umkristallisieren. 0,0150 g Peroxyd verbrauchten bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid⁴ $12,5 \times 10^{-5}$ Äquivalente Natriumthiosulfat (theoretisch $12,6 \times 10^{-5}$ Äquivalente). Der Schmelzpunkt lag bei raschem Erhitzen bei 92° bis 93° (unter Zersetzung). Bei langsamem Erhitzen trat die Zersetzung schon bei etwas tieferer Temperatur ein.

Zur Kennzeichnung der Polymerisationsanregung durch α -Thenoylperoxyd geben wir einige Zahlen über die Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd pro Mol Styrol bei 70° durch eine Stunde.

⁴ Vgl. J. W. Breitenbach und H. Schneider, Mh. Chem. 78, 1 (1948).

¹ J. W. Breitenbach, A. Schindler, Mh. Chem. im Druck.

² J. W. Breitenbach, W. Schulz, Mh. Chem. 80, 463 (1949).

³ J. W. Breitenbach, H. Karlinger, unveröffentlichte Versuche.

⁴ K. Nozaki, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 18, 584 (1946).