

Kettenübertragung durch Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff bei der Styrolpolymerisation.

Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

I. Einleitung.

Die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln liefert bekanntlich Polymerisate, deren mittleres Molgewicht mit steigender Verdünnung abnimmt. Diese Konzentrationsabhängigkeit wurde einerseits von *Suess, Pilch* und *Rudorfer*¹ und andererseits von *Schulz, Dinglinger* und *Husemann*² für eine Reihe von Verdünnungsmitteln in einheitlicher Weise zu deuten versucht. Von *Breitenbach* und Mitarbeitern wurde aber gezeigt, daß eine solche einheitliche Behandlung allgemein sicher nicht möglich ist. Einerseits wurde beim Tetrachlorkohlenstoff^{3, 4} festgestellt, daß eine chemische Beteiligung dieses Verdünnungsmittels an der Polymerisation vorhanden ist, die zur Bildung chlorhaltiger Polymerisate führt. Andererseits ergaben Versuche mit Chlorbenzol⁵, daß auch bei sehr großer Verdünnung keine chemische Reaktion mit diesem Verdünnungsmittel stattfindet. Die Herabsetzung des Polymerisationsgrades ist hier sicher ein reiner Verdünnungseffekt. Die Art und Weise, wie sich Tetrachlorkohlenstoff an der Reaktion be-

¹ *H. Suess, K. Pilch* und *H. Rudorfer*, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 361 (1937).

² *G. v. Schulz, A. Dinglinger* und *E. Husemann*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 385 (1939).

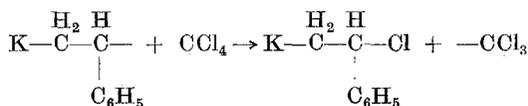
³ *J. W. Breitenbach, A. Springer* und *E. Abrahamczik*, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 182 (1938).

⁴ *J. W. Breitenbach* und *A. Maschin*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 175 (1940).

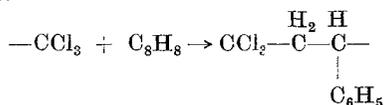
⁵ *J. W. Breitenbach*, Naturwiss. **29**, 708 (1941).

teiligt, konnte nicht geklärt werden, da von *Breitenbach* und *Maschin*⁴ keine kinetische Auswertung der Versuchsergebnisse unternommen wurde, und zwar wegen der Komplikationen, die durch die besonders bei hohen Temperaturen in den Vordergrund tretende Chlorwasserstoffentwicklung verursacht werden.

Inzwischen fanden aber *Mayo* und Mitarbeiter^{6, 7}, daß man das Eingreifen des Tetrachlorkohlenstoffs in den Polymerisationsvorgang befriedigend als Reaktion der wachsenden Kette mit Tetrachlorkohlenstoff deuten kann:



und darauf folgend:



mit anschließendem weiterem Wachstum (K bedeutet eine Polystyrolkette unbestimmter Länge).

Eine solche Reaktion, die als Kettenübertragung bezeichnet wird, setzt die mittlere Kettenlänge der Polymerisate herab, läßt aber, wenn man annimmt, daß das Trichlormethylradikal der wachsenden Kette kinetisch gleichwertig ist, die stationäre Radikalkonzentration ungeändert und hat daher keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Allerdings hat *Mayo* diesen Mechanismus ganz allgemein für alle Verdünnungsmittel angenommen, was nach dem früher Gesagten nicht zutreffen kann.

Als quantitatives Maß für die Wirksamkeit eines Stoffes bei der Übertragungsreaktion wird von *Mayo*⁷ die Übertragungskonstante *C* eingeführt

$$C = \frac{k_4}{k_2}$$

wobei k_4 die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Lösungsmittel ist, k_2 die der Wachstumsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomerem.

Für die experimentelle Bestimmung der Übertragungskonstanten gibt es nach *Mayo* zwei Möglichkeiten: 1. aus der Menge des im Polymeren chemisch gebundenen Verdünnungsmittels und 2. aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades der Polymerisate vom Mischungsverhältnis.

⁶ *F. R. Mayo*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 2324 (1943).

⁷ *R. A. Gregg* und *F. R. Mayo*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2373 (1948).

Für 1 ergibt sich

$$C = \frac{m_P}{m_M} \quad (1)$$

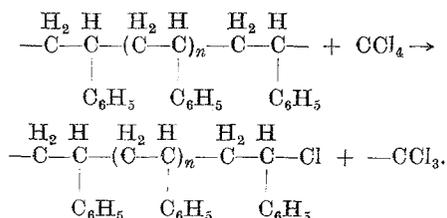
wobei m_P das Molverhältnis des chemisch gebundenen Verdünnungsmittels zum Monomeren im Polymerisat ist, das aus einem Ansatz mit dem Molverhältnis m_M Verdünnungsmittel: Monomeren entsteht.

Für 2 ergibt sich

$$C = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right) / m_M \quad (2)$$

wobei P_0 der mittlere Polymerisationsgrad des Polymerisats des reinen Monomeren und P der des Polymerisats ist, das unter sonst gleichen Bedingungen beim Molverhältnis m_M entsteht.

Beziehung (2) gilt allerdings nur unter der speziellen Annahme von *Mayo*, daß einerseits die thermische Startgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konzentration des Monomeren und die Abbruchgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konzentration der Radikalketten ist. Dieser Ansatz schließt aber einen Verdünnungseffekt für den Polymerisationsgrad aus und kann daher nach dem eingangs Gesagten nicht streng gültig sein. Man muß außerdem bedenken, daß durch das Eingreifen des Tetrachlorkohlenstoffs in die thermische Polymerisation die durch thermische Anregung entstandenen Biradikale in Monoradikale umgewandelt werden:



Nach den Überlegungen von *Haward*⁸ ist es sehr wahrscheinlich, daß für die Biradikale eine andere Abbruchgeschwindigkeit (und zwar eine größere) vorhanden ist als für die Monoradikale.

Es wird daher durch den Eintritt der Übertragungsreaktion auch die stationäre Radikalkonzentration geändert. Diese Einschränkung gilt natürlich nicht für die peroxydangeregte Polymerisation, wo von Haus aus Monoradikale entstehen.

2. Auswertung der Versuche von *Breitenbach* und *Maschin*.

Von *Breitenbach* und *Maschin*⁴ wurden Polymerisationsversuche an Styrol in Benzollösung bei 140° mit wechselnden Tetrachlorkohlenstoff-

⁸ *R. N. Haward*, Trans. Faraday Soc. 46, 204 (1950).

zusätzen ausgeführt (Tabelle 1 der zitierten Arbeit). Ihre Auswertung nach den oben angegebenen Beziehungen ergibt die in Tabelle 1 angeführten Werte.

Tabelle 1. Übertragungskonstante des Tetrachlorkohlenstoffs aus den Versuchen von Breitenbach und Maschin.

Konzentration des Styrols Mol/l	m_M	m_P	\bar{P}^9	C	
				nach (1)	nach (2)
1	0	0	606	—	—
1	0,103	$5,00 \cdot 10^{-3}$	241	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
1	1,030	$3,44 \cdot 10^{-2}$	66	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
1	2,050	$6,20 \cdot 10^{-2}$	—	$3,0 \cdot 10^{-2}$	—
0,5	2,025	$5,70 \cdot 10^{-2}$	—	$2,8 \cdot 10^{-2}$	—
2	0,530	$1,93 \cdot 10^{-2}$	87	$3,6 \cdot 10^{-2}$	—

Man sieht, daß die Auswertung keine sehr befriedigenden Ergebnisse liefert. Aus den Versuchen von *Gregg* und *Mayo*⁷ ergibt sich für 140° der Wert $C = 3,38 \cdot 10^{-2}$, der etwa mit den hier nach (1) berechneten Werten übereinstimmt. Es sei aber schon jetzt bemerkt, daß der Chlorgehalt der Polymerisate höher liegt als einem einfachen Übertragungsmechanismus entspricht; das Polymerisat, das sich aus einer Lösung, die 1 Mol Styrol und 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff pro Liter enthält, nach 1 Std. gebildet hat, hat z. B. einen Chlorgehalt von 4,15% und eine Grundviskosität von 0,0080 l/g entsprechend einem Molgewicht von 7000; das heißt, es enthält im Mittel etwa 8 Atome Chlor in der Molekel. Die nach (1) berechneten C-Werte sind daher wahrscheinlich zu hoch. Wir werden auf diese Verhältnisse bei den Versuchen mit Tetrabromkohlenstoff noch näher eingehen.

3. Zusätze von Pyridin und Thymochinon¹⁰.

Einen qualitativen Hinweis darauf, daß bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung neben den durch die Kettenübertragung entstandenen Radikalen auch Substanzen polarer Natur wirksam sind, geben Versuche, die wir mit Pyridinzusatz ausgeführt haben (Tabelle 2, S. 249).

Man sieht daraus, daß Pyridin, das auf die thermische Polymerisation des reinen Styrols praktisch keinen Einfluß hat, bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff zu einer starken Erhöhung der Polymerisations-

⁹ Die mittleren Molgewichte der Polymerisate wurden nach der von *Breitenbach, Renner, Frank* und *Kindl*, [Mh. Chem. **81**, 455 (1950)] angegebenen Beziehung aus den in Toluollösung gemessenen Grundviskositäten berechnet.

¹⁰ Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Versuche siehe *H. Karlinger*, Dissertation Wien (1950).

geschwindigkeit sowie einer weiteren Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades Anlaß gibt. Um diese Versuche quantitativ deuten zu können, müßte man allerdings noch über die Beständigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs mit und ohne Gegenwart von Pyridin Bescheid wissen. Versuche darüber werden ausgeführt.

Tabelle 2. Polymerisation des Styrols bei gleichzeitigem Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin bei 100°.

Mole CCl ₄	Mole Pyridin	Reaktionsdauer in Stdn.	Styrolumsatz in %	Grundviskosität [η] l/g	Molgewicht ⁹
auf 1 Mol Styrol				der Polymerisate	
5 · 10 ⁻²	0	4	8,2	0,0572	81,000
1	0	15	13,9	0,0116	11,000
0	5 · 10 ⁻²	4	8,9	0,1580	290,000
5 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²	4	8,6	0,0320	38,000
1	5 · 10 ⁻²	15	22,7	0,0082	7,300
1	1 · 10 ⁻¹	15	24,6	0,0074	6,300
1	2 · 10 ⁻¹	15	25,5	0,0068	5,600

Daß aber die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs doch wenigstens zu einem großen Teil auf einer Übertragungsreaktion, also einer Reaktion zwischen wachsender Kette und Tetrachlorkohlenstoff, beruht, beweisen Versuche, die mit Thymochinon ausgeführt wurden.

Tabelle 3. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von 5 · 10⁻² Molen Tetrachlorkohlenstoff auf 1 Mol Styrol unter Zusatz von Thymochinon bei 100° durch 8 Stdn.

Mole Chinon	Styrolumsatz in %	Grundviskosität [η] l/g	Molgewicht ⁹	Chlorgehalt ¹¹ in %	Atome Chlor pro Mol
0	16,4	0,0572	81,000	0,17	3,95
1 · 10 ⁻³	1,37	0,0077	6,600	—	—
2 · 10 ⁻³	0,71	0,0059	4,800	0,10	0,14

Thymochinon führt bekanntlich eine Abbruchsreaktion in den Polymerisationsvorgang ein. Wenn also, wie im vorliegenden Falle, die Kleinheit des Polymerisationsgrades durch die Reaktion der wachsenden Kette mit Thymochinon bedingt ist, so enthalten die Ketten auch bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff keineswegs 4 Atome Chlor pro Molekel, im vorliegenden Falle z. B. nur 0,14.

¹¹ Alle in dieser Arbeit angegebenen Halogen- und Schwefelgehalte wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes bestimmt. Vgl. *H. Wagner und F. Bühler, Mikrochem. 36/37, 641 (1951).*

4. Tetrabromkohlenstoff.

Um den Übertragungseffekt vollständig vom Verdünnungseffekt trennen zu können, haben wir den Einfluß von Tetrabromkohlenstoff auf die Polymerisation des Styrols untersucht. Nach der Arbeit von *Kharasch* und Mitarbeitern¹² ist ja bekannt, daß Tetrabromkohlenstoff noch viel reaktionsfähiger gegenüber Styrol ist als Tetrachlorkohlenstoff.

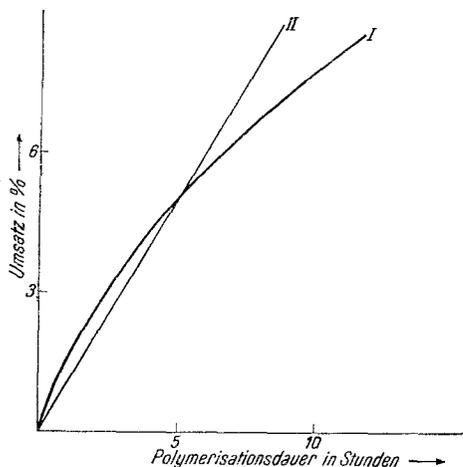


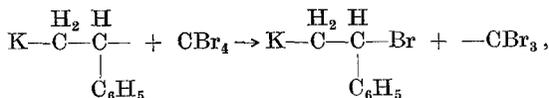
Abb. 1. I. Polymerisation mit $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf ein Mol Styrol bei 90° .
II. Polymerisation des reinen Styrols bei der gleichen Temperatur.

Es war also von vornherein zu erwarten, daß man hier mit viel geringeren Konzentrationen schon gut meßbare Effekte erreichen kann, so daß alle Schwierigkeiten, die aus der Änderung der Styrolkonzentration herkommen, wegfallen.

Abb. 1 gibt einen dilatometrisch gemessenen Reaktionsverlauf wieder.

Am Ende des Versuches wurde das Polymere durch Fällung mit Methanol isoliert. Nach mehrmaliger Umfällung hatte es eine Grundviskosität $[\eta]_{\text{Tot}} = 0,013$ lit/g und einen Bromgehalt von 3,19%¹¹. Das entspricht einem mittleren Mol-

gewicht von 12,900 mit einem Durchschnittsgehalt von 5,1 Atomen Brom in der Molekel. Ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff entsteht unter den gleichen Bedingungen ein Polymeres vom mittleren Molgewicht 390,000. Die Hauptwirkung des Tetrabromkohlenstoffs ist darnach tatsächlich eine Übertragungsreaktion



die zwar die Kettenlänge der Polymerisate herabsetzt, die Polymerisationsgeschwindigkeit aber ungeändert läßt. Allerdings ist auch ein kleiner Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit vorhanden. Am Anfang verläuft die Polymerisation unter Tetrabromkohlenstoffzusatz etwas rascher als die rein thermische, die Geschwindigkeit nimmt aber ab und nach einer Reaktionsdauer von mehr als 5 Stdn. ist der Umsatz geringer als bei dieser.

¹² *M. S. Kharasch, Elwood V. Jensen und W. H. Urry, J. Amer. chem. Soc. 69, 1100 (1947).*

Wir nehmen an, daß die Beschleunigung am Anfang durch einen Zerfall des Tetrabromkohlenstoffs in Brom und Tribrommethylradikal bedingt wird, daß dagegen die Verlangsamung im weiteren Verlauf durch Bromwasserstoff erfolgt, dessen Bildung, in Analogie zu der von *Breitenbach* und *Maschin*⁴ bei der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung beobachteten Chlorwasserstoffentwicklung, mit Sicherheit angenommen werden kann.

Ein weiteres Charakteristikum des Reaktionsverlaufes bei Tetrabromkohlenstoffgegenwart ist die schlechte Reproduzierbarkeit, die sonst bei der Styrolpolymerisation unter Sauerstoffausschluß in Glasgefäßen ungewohnt ist, und die unserer Meinung nach ebenfalls durch das Auftreten von Bromwasserstoff, der vielleicht in wechselndem Ausmaß an der Glaswand adsorbiert wird, erklärt werden kann.

Der Polymerisationsumsatz bei Gegenwart von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf 1 Mol Styrol bei 70° und einer Polymerisationsdauer von 4 Stdn. lag bei fünf Versuchen zwischen 1,18 und 2,7%. Die Grundviskositäten der Reaktionsprodukte lagen sehr niedrig, im Mittel 0,0023 l/g, ein großer Anteil war mit Methanol nicht fällbar, so daß nach 4- bis 5maliger Umfällung mit Methanol aus Benzollösung nur etwa ein Drittel der ursprünglichen Menge erhalten wurde.

Die Grundviskositäten und Bromgehalte¹¹ für zwei derartig umgefällte Polymerisate betragen 0,0123 l/g und 6,99% bzw. 0,0081 l/g und 7,60%. Das entspricht im Mittel 10,0 bzw. 6,9 Atome Brom in der Molekel. Die Bromgehalte liegen auch hier weit über 4 Atome pro Molekel.

5. Tetrabromkohlenstoff und Di- α -thenoylperoxyd.

Die Versuche bei der thermischen Polymerisationsanregung hatten so wenig übersichtliche Ergebnisse, daß eine Berechnung von Übertragungskonstanten unmöglich ist.

In der Hoffnung, hier vielleicht günstigere Verhältnisse anzutreffen, führten wir einige Versuche mit Peroxydanregung aus. Als Peroxyd wurde das Di- α -thenoylperoxyd verwendet¹³.

Es ist im allgemeinen dem Benzoylperoxyd kinetisch sehr ähnlich, hat aber den Vorteil, daß infolge des Schwefelgehaltes auch der Einbau des Peroxyds in das Polymerisat neben dem Halogen des Tetrabromkohlenstoffs verfolgt werden kann. Außerdem ist es in Alkohol verhältnismäßig gut löslich und kann daher vom Polymeren leichter getrennt werden als Benzoylperoxyd.

Abb. 2 gibt einen dilatometrisch gemessenen Polymerisationsverlauf wieder.

¹³ *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. 80, 739 (1949).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird, im Gegensatz zur thermischen Anregung, durch Tetrabromkohlenstoff bis zu einem Polymerisationsumsatz von etwa 20% nicht merklich geändert. Die Grundviskosität des am Ende des Versuches isolierten Polymerisats betrug 0,0170 gegen 0,0451 unter den gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff. Das entspricht einer Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades von 600 auf 170.

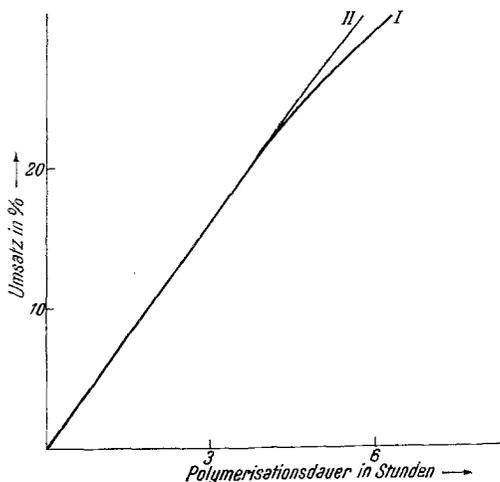


Abb. 2. I. Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Di- α -thenoylperoxyd und $5 \cdot 10^{-3}$ Tetrabromkohlenstoff auf ein Mol Styrol bei 70° .
II. Polymerisation unter den gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff.

Es wurden bei zwei verschiedenen Tetrabromkohlenstoffkonzentrationen die Verhältnisse am Anfang der Reaktion ermittelt.

Bei Anregung mit Di- α -thenoylperoxyd treten Unregelmäßigkeiten, wie sie bei der thermischen Anregung vorhanden sind, nicht auf; auch die mittleren Molegewichte liegen viel höher als bei den thermischen Versuchen. Die naheliegendste Erklärung dafür ist, daß der entstehende Bromwasserstoff durch das Peroxyd unschädlich gemacht wird. Allerdings wird die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung durch den anwesenden Tetrabromkohlenstoff nicht merklich beeinflusst; aber auch dieser Umstand läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß zwar der Bromwasserstoff eine zusätzliche

Erklärung dafür ist, daß der entstehende Bromwasserstoff durch das Peroxyd unschädlich gemacht wird. Allerdings wird die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung durch den anwesenden Tetrabromkohlenstoff nicht merklich beeinflusst; aber auch dieser Umstand läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß zwar der Bromwasserstoff eine zusätzliche

Tabelle 4. Polymerisation bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff und $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Di- α -thenoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 70° durch 1 Stde.

Nr.	Mole CBr_4 auf ein Mol Styrol	Styrol- umsatz in %	Per- oxyd umsatz in %	Grund- viskosität l/g	Molegewicht	Brom- gehalt in % ¹¹	Schwefel- gehalt in % ¹¹	pro Mol	
								Atome Brom	Atome Schwefel
der Polymerisate									
1	$5 \cdot 10^{-3}$	5,88	11,4	0,0113	11,000	4,6	0,07	6,3	0,24
2	$2 \cdot 10^{-3}$	5,41	—	0,0202	22,000	2,7	0,09	7,2	0,60
3	0	5,83	11,1	0,0451	62,000	—	—	—	—

Peroxydzersetzung verursacht, daß aber durch das Eingreifen des Tetrabromkohlenstoffs die Zersetzung des Peroxyds durch wachsende Ketten weitgehend ausgeschaltet wird. Es erscheint sinnvoll, aus den Versuchen mit Peroxydanregung Übertragungskonstanten zu berechnen. Die Werte sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Übertragungskonstanten aus den Versuchen der Tabelle 4.

Nr.	m_M	m_P	\bar{P}	C^{14}	
				nach (1)	nach (2)
1	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	105	3,3	1,8
2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,25 \cdot 10^{-3}$	210	4,9	1,7

Während die nach (2) berechneten Werte befriedigend übereinstimmen, liegen die nach (1) berechneten bedeutend höher und streuen viel stärker. Das kommt daher, weil auch hier die Bromgehalte der Polymerisate viel höher sind als einem reinen Übertragungsmechanismus entspricht. Bei Versuch 1 wird durch Tetrabromkohlenstoff der mittlere Polymerisationsgrad auf ein Sechstel herabgesetzt; dem würde ein mittlerer Gehalt von etwas mehr als 3 Atomen Brom pro Molekel entsprechen. Tatsächlich werden 6,3 gefunden.

Noch größer ist die Diskrepanz bei Versuch 2, wo der Herabsetzung auf ein Drittel etwas weniger als 3 Atome entsprechen würden, während 7,2 Atome pro Molekel gefunden werden.

Diese Umstände zwingen zu der Annahme, daß doch noch andere Reaktionen als die Übertragungsreaktion zum Bromgehalt der Polymerisate beitragen. Wir halten Kondensationsreaktionen unter Halogenwasserstoffabspaltung, wie sie schon von *Breitenbach* und *Maschin*⁴ im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs diskutiert wurden, für am wahrscheinlichsten.

Der nach (2) berechnete Wert von C ermöglicht einen quantitativen Vergleich der Wirksamkeit des Tetrabromkohlenstoffs bei der Übertragungsreaktion mit der des Tetrachlorkohlenstoffs.

Aus den Messungen von *Gregg* und *Mayo*⁷ ergibt sich die Übertragungskonstante des Tetrachlorkohlenstoffs bei 70° zu 0,0112, das heißt, die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der wachsenden Styrolkette mit Tetrabromkohlenstoff ist etwa 150mal so groß als die mit Tetrachlorkohlenstoff.

¹⁴ Von Bamford und Dewar, *Discussions of the Faraday Society* **2**, 314 (1947) wird die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs bei 60° zu 2,7 und bei 80° zu 2,8 bestimmt.

Von Interesse ist noch der niedrige Schwefelgehalt der Polymerisate. Er zeigt, daß entsprechend dem angenommenen Übertragungsmechanismus nur ein Bruchteil der Endgruppen der Polymerisate durch Peroxydbruchstücke gebildet wird.

Zusammenfassung.

1. Frühere Versuche von *Breitenbach* und *Maschin* über den Einfluß von Tetrachlorkohlenstoff auf die Polymerisation des Styrols werden im Sinne einer Kettenübertragung nach *Mayo* ausgewertet.

2. Es wird die Wirkung der Zusätze von Pyridin und Thymochinon auf die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff untersucht.

3. Die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff bei thermischer Anregung und bei Anregung mit Di- α -thenoylperoxyd wird untersucht.

4. Die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs bei 70° ist 1,8.