

4 Atomen pro Spaltung. Anscheinend erfolgt bei Einwirkung bestimmter Oxydationsmittel, insbesondere im Anfang der Abbaureaktion, eine Aktivierung des Cellulosematerials unter intermediärer Bildung peroxydischer Gruppen⁵ auf der Cellulose, wobei der Peroxydsauerstoff bei der weiteren Spaltung zur Wirkung kommt und dabei verbraucht wird. Der an Baumwolle festgestellte Sauerstoffverbrauch von 4 Atomen pro Spaltung stimmt mit dem an Kunstfaserzellstoff¹ gefundenen überein.

Die textiltechnologischen Untersuchungen der abgebauten Baumwollproben ergaben, daß die Abnahme der Trockenfestigkeit mit der Abbauprobezeit etwas rascher als die der Naßfestigkeit verläuft (Tabelle 1), so daß eine Angleichung der Festigkeitswerte beim fortschreitenden Abbau erfolgt. Ähnliches zeigt sich bei den Dehnungswerten. Der Quellwert und die Alkalilöslichkeit der mit Chloramin behandelten Baumwolle verändern sich in 1000 Tagen nur unbedeutend. Es ist dies ein Zeichen, daß nur wenig extrem niedermolekulare Anteile gebildet worden sind.

Über Katalyse durch Wasserstoffion. Eine Hypothese.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 8. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Vor kurzem¹ habe ich gezeigt, daß die wohlbekannteste katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloides Platin oder durch andere Metallkolloide in schwach alkalischer Lösung ihren Ausdruck lediglich in der Vergrößerung des numerischen Betrages des Geschwindigkeitskoeffizienten der unkatalysierten Zersetzung findet, ohne daß der — in electron transfer bestehende — Mechanismus der Zersetzung eine Veränderung erfährt, der Katalysator demnach in den Reaktionsmechanismus nicht eingreift. Diese auffallende Wirkungsweise des katalysierenden Metallkolloids habe ich dahin gedeutet, daß das kolloidverteilte Metall den Übertritt des Elektrons im electron transfer dadurch erleichtert (beschleunigt), daß das Metall das Elektron vom Sendemolekül (im vorliegenden Falle HO_2^-) übernimmt und dieses bzw. ein Elektron aus seinem Vorrat an das Empfangsmolekül (im vorliegenden Falle die

⁵ Darüber wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. 83, 421 (1952).

² Mh. Chem. 84, 527 (1953).

Gruppe OH des H_2O_2 -Moleküls) abgibt. Diese Hypothese glaubte ich inzwischen auch anderen durch Metallkolloide bewirkten Katalysen² zugrunde legen zu können.

Nun darf die große Zahl der Katalysen durch kolloide Metalle gewiß nicht unbedenklich dazu verleiten, der außerordentlich viel größeren Zahl der Katalysen durch Wasserstoffion einen der obigen Auffassung nicht unähnlichen Mechanismus zuzuschreiben, schon deshalb nicht, weil schon allein die Annahme vorgeschalteten Gleichgewichtes solche H^+ -Ionkatalyse im allgemeinen zu deuten vermag; allerdings erscheint in dem solcherart vermuteten Parallelweg wohl das Zustandekommen der Beschleunigung, nicht aber deren „Gewicht“ erklärt. Könnte aber nicht in der Tat der „Durchgang“ des die betreffende Reaktion weiterführenden Elektrons „durch das H^+ -Ion“, dem ja zum neutralen H-Atom ein Elektron „fehlt“, die nahezu generelle Funktion des H^+ -Ions als Katalysator zu deuten erlauben, in ähnlicher Wirkungsweise, wie diese nach obigem einem Metallkolloid zukommen dürfte?

Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, diese Hypothese vom energetischen (quantentheoretischen) und molekulartheoretischen Standpunkt zu prüfen.

Ein ausführlicher Bericht wird erscheinen.

Polymerisationsanregung durch freie Diradikale.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Kastell.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Während über den Verlauf von Polymerisationen bei Anregung durch Diradikale schon einige Spekulationen angestellt wurden, ist experimentell diesbezüglich kaum etwas bekannt. Im folgenden wird ein Beitrag zur Schließung dieser Lücke geliefert. Als Stoffe, die mit brauchbarer Geschwindigkeit in Lösung Radikale liefern, kommen aliphatische Azoverbindungen und Peroxyde in Frage. Als Diradikalquellen also entsprechende cyclische Verbindungen.

Als polymerisierende Verbindung soll ein Stoff verwendet werden, bei dem die Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomerem mit möglichst geringer Geschwindigkeit verläuft, da dann der Diradikalcharakter der wachsenden Kette möglichst lange erhalten