

Gruppe OH des  $H_2O_2$ -Moleküls) abgibt. Diese Hypothese glaubte ich inzwischen auch anderen durch Metallkolloide bewirkten Katalysen<sup>2</sup> 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.

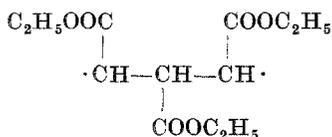
(Eingelangt am 23. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

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

bleibt. Aus diesem Grunde wurde Styrol gewählt. Im folgenden teilen wir die Ergebnisse von Versuchen mit  $1 \cdot 10^{-3}$  Molen des Anregers auf 1 Mol Styrol mit. Es werden jeweils die Änderungen der Polymerisationsgeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades gegenüber der thermischen Styrolpolymerisation bei der gleichen Temperatur angegeben.

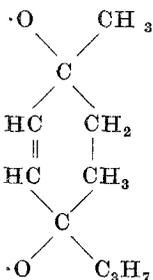
1. Pyrazolintricarbonsäureester<sup>1</sup>: Es ist bekannt, daß dieser Stoff bei 180 bis 185° unter Stickstoffabspaltung in Cyclopropantricarbonsäureester übergeht<sup>2</sup>. Dabei ist das intermediäre Auftreten von Diradikalen:



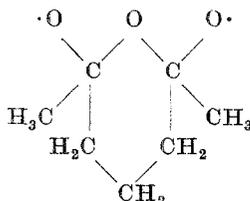
möglich. Wir haben festgestellt, daß die Stickstoffabspaltung auch in Lösung vor sich geht, z. B. bei 150° entsprechend einer Zersetzung von 1,35% pro Stunde. Bei 50° wird die Polymerisationsgeschwindigkeit auf das 5fache, bei 90° auf das 2,5fache erhöht. Der mittlere Polymerisationsgrad ist bei 50° etwa 50%, bei 90° etwa 80% von dem der thermischen Polymerisate.

Es sei bemerkt, daß sich die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung durch Pyrazolintricarbonsäureester durch Belichtung im langwelligen UV, das von Styrol praktisch nicht mehr absorbiert wird, stark beschleunigen läßt. Es wird dabei aber kein Stickstoff entwickelt, so daß die Bildung von Diradikalen zweifelhaft ist.

2. Ascaridol<sup>3</sup> und Dimethylecyclopentenoazonid<sup>4</sup>: Beide Stoffe wären in der Lage, beim Zerfall intermediär Diradikale zu liefern, nämlich:



beziehungsweise



<sup>1</sup> T. Curtius, J. prakt. Chem. (2) 91, 47 (1915).

<sup>2</sup> A. Darapsky, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1124 (1910).

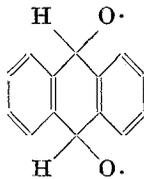
<sup>3</sup> G. O. Schenck und K. Ziegler, Naturwiss. 32, 157 (1944). Wir danken Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck für die freundliche Überlassung des Präparats.

<sup>4</sup> R. Criegee, Chem. Ber. 86, 1 (1953). Herrn Prof. Dr. R. Criegee danken wir für die freundliche Überlassung des Ozonids.

Ascaridol erhöht bei 50° die Polymerisationsgeschwindigkeit auf das Doppelte, bei 90° nur um etwa 25%. Während bei 50° der mittlere Polymerisationsgrad um ein Drittel erniedrigt wird, bleibt er bei 90° praktisch unverändert.

Dimethylcyclopentenoazonid gibt bei 50° eine Geschwindigkeits-erhöhung auf das 2,5fache, bei 70° auf das 1,8fache und bei 90° auf das 1,7fache. Der mittlere Polymerisationsgrad wird bei 50° um etwa 30% erniedrigt, liegt aber bei 70° und 90° deutlich über dem der thermischen Polymerisate.

3. Anthracenperoxyd<sup>5</sup>: Dieser Stoff spaltet nach *Dufraisse* bei seiner Zersetzung keinen Sauerstoff ab<sup>6</sup>. Es sollten also Diradikale von der Form



auftreten.

Die Polymerisationsanfangsgeschwindigkeit bei 50° und bei 70° wird auf rund das 15fache erhöht. Der mittlere Polymerisationsgrad beträgt dabei rund ein Achtel bzw. ein Fünftel des der thermischen Polymerisate.

Das Anthracenperoxyd ist der weitaus wirksamste von den untersuchten Stoffen, bei dem auch am ehesten streng reproduzierbare Zersetzungen zu erhalten sind. Wir haben daher unsere weiteren Versuche auf das Anthracenperoxyd beschränkt. Wir werden zur gegebenen Zeit über die Ergebnisse unserer kinetischen Messungen berichten.

## Zum Chemismus der anorganischen Chromatographie aus wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**E. Hayek und F. Lorenz.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Die Vorgänge bei der Chromatographie von Kationen aus wäßriger Lösung werden als Fällungsvorgänge gekennzeichnet. Es werden für den häufigsten Fall der pH-bedingten Fällung verschiedene Argumente angeführt, insbesondere aber durch Chromatographie an Phosphat-, Sulfid- und Ferrocyanidsäulen,

<sup>5</sup> *C. Dufraisse* und *D. Daniel*, Bull. soc. chim. France (5) 4, 2052 (1937). — *P. Bender* und *J. Farber*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1450 (1952).

<sup>6</sup> *C. Dufraisse* und *M. Gerard*, C. r. acad. sci. Paris 201, 428 (1935).