

## Versuche zur elektrochemischen Polymerisation von Acrolein

(Polymere Acroleine, 36. Mitt.<sup>1</sup>)

Von

Rolf C. Schulz\* und Wolfgang Strobel\*\*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1968)

Es wird eine temperierbare Elektrolysezelle mit Diaphragma und das Bauprinzip eines Galvanostaten beschrieben. Die Elektrolyse einer Lösung von Acrolein und Natriumtetraphenylborat in *THF* liefert im Kathodenraum ein lösliches Polyacrolein. Die Abnahme der Konzentration des Monomeren verläuft nach 1. Ordnung. Die elektrochemische Ausbeute hängt von den Versuchsbedingungen ab und beträgt z. B. bei 0° C, 1,3 mA und einer Monomer-Konzentration von 2 Mol/l etwa 10<sup>3</sup> Mol pro Faraday. Aus Inhibierungsversuchen und aus der Struktur der Polymeren folgt, daß es sich um eine anionische Polymerisation handelt. Bei Verwendung von Tetramethylammoniumperchlorat in Nitrobenzol tritt ebenfalls eine anionische Polymerisation im Kathodenraum ein. LiClO<sub>4</sub> in Nitrobenzol initiiert bei der Elektrolyse im Anodenraum eine kationische Polymerisation. Versuche zur Polymerisationsauslösung durch *Kolbe*-Elektrolyse schlugen fehl.

### Einleitung

Unter elektrochemischer Polymerisation versteht man die Bildung von Polymeren bei der Elektrolyse von Monomeren-haltigen Lösungen. *Breitenbach* und Mitarb.<sup>2</sup> haben sich schon 1950 mit dieser interessanten

\* Herrn Prof. Dr. J. W. *Breitenbach* mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* W. *Strobel*, Auszug aus der Dissertation, Mainz 1968, D 77.

<sup>1</sup> 35. Mitt.: R. C. *Schulz* und G. *Wegner*, Makromolek. Chem. **104**, 185 (1967).

<sup>2</sup> J. W. *Breitenbach* und Ch. *Srna*, Pure Appl. Chem. **4**, 245 (1962).

Art der Polymerisationsauslösung befaßt und an mehreren Beispielen die Möglichkeiten dieser Methode studiert<sup>3</sup>. Im Laufe der letzten Jahre erschien eine Reihe von Publikationen über die elektrochemische Polymerisation, insbesondere von Methylmethacrylat, Acrylnitril und Styrol. Auf die ausführlichen Zusammenfassungen von *Breitenbach*<sup>2</sup>, *Friedlander*<sup>4</sup> und *Funt*<sup>5</sup> sei hingewiesen.

Die Besonderheit dieser Methode liegt einerseits in der Regelbarkeit der Initiierung durch den Stromfluß, andererseits aber auch in der Beschränkung auf stromleitende Lösungen. Allerdings ergeben sich durch Wahl des Elektrodenmaterials, des Elektrolyten, der Temperatur und der Stromdichte interessante Variationsmöglichkeiten. Je nach Wahl der Versuchsbedingungen kann die elektrochemisch initiierte Polymerisation nach einem anionischen, kationischen oder radikalischen Wachstumsmechanismus ablaufen.

Wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, läßt sich Acrolein sowohl radikalisch als auch ionisch polymerisieren<sup>6</sup>; die dabei entstehenden Polymeren haben so deutlich verschiedene Strukturen und Eigenschaften, daß man hieraus auf den Wachstumsmechanismus schließen kann<sup>7</sup>. Wir untersuchten daher, ob und nach welchen Mechanismen die Polymerisation von Acrolein durch elektrochemische Prozesse zu initiieren ist. Dabei galt es, solche Bedingungen zu finden, daß mögliche Nebenreaktionen (z. B. elektrochemische Oxydationen, Reduktionen, Dimerisierungen, Kondensationen) weitgehend vermieden werden. Obwohl die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, soll über die bisherigen Ergebnisse berichtet werden.

### Versuchsordnung

Die Elektrolyse-Zelle ist ähnlich gebaut wie der Elektrodialyse-Apparat nach *Thiele*<sup>8</sup>. Anoden- und Kathodenraum bestehen aus dickwandigen Glaszylindern von 3,3 cm Innendurchmesser mit aufgesetztem Normalschliff und seitlichem Hahn. Zusammen mit einer als Diaphragma dienenden Glasfritte G 4 werden sie zwischen zwei hartverchromte Messingplatten gepreßt, die von einer Thermostatflüssigkeit (Toluol) durchströmt werden und an die Stromquelle angeschlossen sind. Auf die als Anode geschaltete Platte wird

<sup>3</sup> *J. W. Breitenbach, Ch. Srna und O. F. Olaj*, Makromolek. Chem. **42**, 171 (1960).

<sup>4</sup> *H. Z. Friedlander*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, S. 629, Interscience Publ., New York 1966.

<sup>5</sup> *B. L. Funt*, Macromol. Reviews **1**, 35 (1967).

<sup>6</sup> *R. C. Schulz*, Makromolek. Chem. **17**, 62 (1955); Angew. Chem. **76**, 357 (1964) [Internat. Edit. **3**, 416 (1964)]; Kunststoffe **47**, 303 (1957); **48**, 257 (1958); Chimia [Aarau] **19**, 143 (1965).

<sup>7</sup> *R. C. Schulz und W. Passmann*, Makromolek. Chem. **60**, 139 (1963); *R. C. Schulz, G. Wegner und W. Kern*, Makromolek. Chem. **100**, 208 (1967).

<sup>8</sup> *H. Thiele und L. Langmaack*, Z. physik. Chem. **207**, 118 (1957); *H. Thiele und J. Lange*, Kolloid-Z. **169**, 86 (1960).

ein Platinblech aufgelegt. Magnetrüher auf beiden Elektroden sorgen für gute Durchmischung und Reinigung der Oberfläche. Die Hähne dienen zum Druckausgleich zwischen beiden Räumen; auf die Schlifflie können selbstdichtende Verschlußkappen zur Probeentnahme oder Thermometer aufgesetzt werden (Einzelheiten: Abb. 1). Das Volumen im Anoden- und Kathodenraum beträgt je 25 ml; Elektrodenfläche:  $2 \times 8,5 \text{ cm}^2$ ; Elektrodenabstand: 5,6 cm.

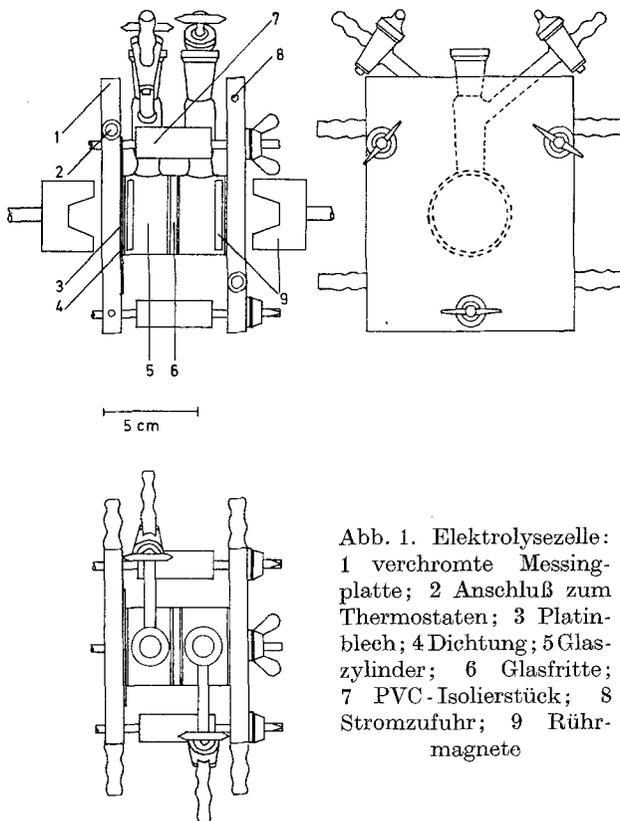


Abb. 1. Elektrolysezelle:  
 1 verchromte Messingplatte; 2 Anschluß zum Thermostaten; 3 Platinblech; 4 Dichtung; 5 Glaszylinder; 6 Glasritze; 7 PVC-Isolierstück; 8 Stromzufuhr; 9 Rührmagnete

Als Stromquelle diente ein Galvanostat, der Widerstandsänderungen der Zelle so kompensierte, daß die Elektrolysen bei vorgegebener, konstanter Stromstärke abliefen. Die Regelung geschah folgendermaßen: Elektrolysezelle und ein Regelwiderstand wurden hintereinander geschaltet; an einem als Zweipunktregler arbeitenden Amperemeter wurde der Sollwert vorgegeben. Bei Über- oder Unterschreiten dieses Wertes verändert ein Servomotor den Regelwiderstand so, daß der Gesamtwiderstand des Stromkreises konstant bleibt. Die verfügbare Spannung lag zwischen 1 und 350 V; die Stromstärke konnte auf einen Wert zwischen 0,1 und 200 mA eingestellt werden und blieb innerhalb  $\pm 1,5\%$  konstant. Widerstandsänderungen der Zelle bis 10 k $\Omega$  wurden automatisch kompensiert (bei zusätzlicher Regelung von Hand läßt sich der Bereich auf 100 k $\Omega$  ausdehnen). Zur Umsatzbestimmung wurden während der Elektrolyse mit einer Injektionsspritze Proben von

5  $\mu$ l aus der Zelle entnommen und das unverbrauchte Monomere gaschromatographisch bestimmt. Niedermolekulare Nebenprodukte waren bei den hier angewandten Elektrolysebedingungen nicht nachweisbar. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt des Kathoden- oder Anodenraumes in ein Fällungsmittel eingetropf und die Menge des abgeschiedenen Polymeren gravimetrisch bestimmt. Der Fehler bei der Umsatzbestimmung beträgt innerhalb einer Versuchsreihe etwa 10%. Die gaschromatographisch verfolgte Diffusion des Monomeren durch das Diaphragma kann bei den hier angewandten Polymerisationszeiten vernachlässigt werden.

### Versuchsergebnisse und Diskussion

#### a) Elektrochemische Polymerisation in Tetrahydrofuran mit Natriumtetraphenylborat

Auf Grund von Vorversuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Leitsalzen ergab sich als brauchbarer Elektrolyt eine 0,5proz. Lösung von

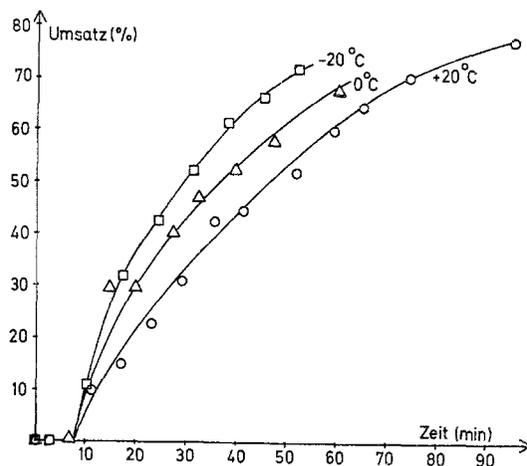


Abb. 2. Zeit—Umsatz-Kurven für die elektrochemische Polymerisation von Acrolein im Kathodenraum bei verschiedenen Temperaturen. Elektrolyt: 12proz. Lösung von Acrolein in *THF* mit 0,5% Natriumtetraphenylborat. Stromstärke: 1,3 mA

$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  in *THF*. Die Acrolein-Konzentration betrug immer etwa 12% und wurde zu Beginn des Versuches gaschromatographisch bestimmt. Bei höheren Konzentrationen verlief die Polymerisation zu schnell und der Inhalt des Kathodenraumes erstarrte zu einem festen Gel.

In der Abb. 2 sind Zeit—Umsatz-Kurven für die Polymerisation bei  $-20^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $+20^\circ$  C gezeigt. In allen Fällen ist eine Induktionsperiode von etwa 7 Min. zu beobachten; dann setzt eine relativ schnelle Polymerisation ein. Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluß auf die Ge-

schwindigkeit. Bemerkenswert ist die hohe Stromausbeute bei dieser Polymerisation. Nach Beendigung der Induktionsperiode werden z. B. bei  $0^{\circ}\text{C}$  und unter den in Abb. 2 angegebenen Bedingungen pro Faraday etwa  $10^3$  Mol Acrolein polymerisiert (d. h. es entstehen etwa 56 kg Poly-

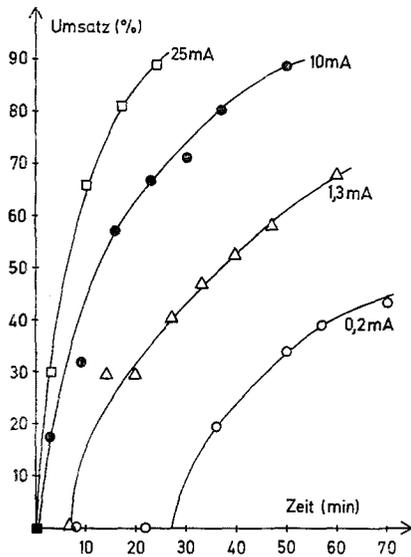


Abb. 3

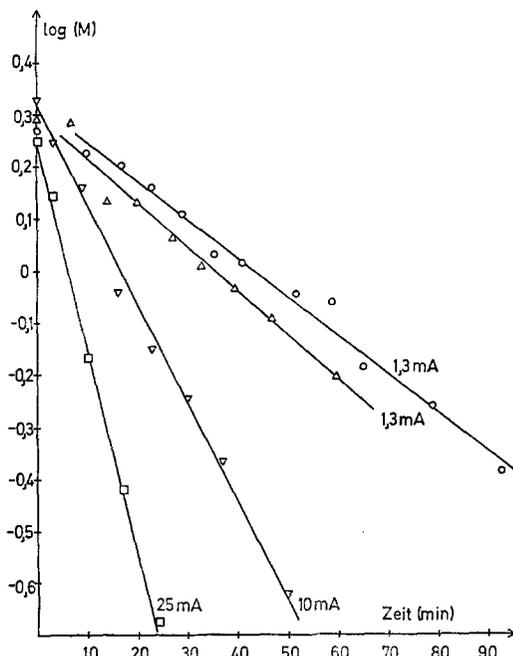


Abb. 4

Abb. 3. Zeit—Umsatz-Kurven für die elektrochemische Polymerisation von Acrolein im Kathodenraum bei verschiedenen Stromstärken. Elektrolyt: 12proz. Lösung von Acrolein in *THF* mit 0,5% Natriumtetraphenylborat; Temp.:  $0^{\circ}\text{C}$

Abb. 4. Abnahme der Acrolein-Konzentration im Kathodenraum bei der elektrochemischen Polymerisation. Elektrolyt: 12proz. Lösung von Acrolein in *THF* mit 0,5% Natriumtetraphenylborat.  $\square$  25 mA,  $0^{\circ}\text{C}$ ;  $\nabla$  10 mA,  $0^{\circ}\text{C}$ ;  $\triangle$  1,3 mA,  $0^{\circ}\text{C}$ ;  $\circ$  1,3 mA,  $20^{\circ}\text{C}$

meres/F). Mit steigendem Umsatz nimmt dieser Wert ab und beträgt z. B. bei 80% etwa  $4 \cdot 10^2$  Mol/F. Bei höheren Stromstärken ist die Stromausbeute ebenfalls niedriger (z. B. bei 25 mA etwa  $2 \cdot 10^2$  Mol/F).

Aus den von Breitenbach<sup>2</sup> für die Polymerisation von Acrylnitril durch Entladung von Tetraalkylammonium-Ionen mitgeteilten Daten ergeben sich Werte zwischen 10 und 80 Mol/F. Für die Polymerisation von Styrol in *DMF* geben Funt und Bhadani<sup>9</sup> Umsätze von 3 bis 36 Mol/F an.

Der Einfluß der Stromstärke auf die Polymerisation ist in Abb. 3 gezeigt. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt mit steigender Stromstärke die Induktionsperiode ab und die Geschwindigkeit zu. Aus bisher noch nicht geklärten Ursachen ergibt sich aber keine lineare Beziehung zwischen Bruttogeschwindigkeit und Stromstärke wie sie z. B. von *Funt et al.*<sup>9, 10</sup> bei der Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in *DMF* nachgewiesen wurde. Die Monomeren-Abnahme läßt sich aber in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Funt* bei Stromstärken zwischen 1,3 mA und 25 mA und Umsätzen bis zu 90% durch eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben (Abb. 4).

Schaltet man den Strom nach Erreichen von etwa 50% Umsatz ab, so kommt die Polymerisation nicht sogleich zum Stillstand, sondern läuft noch längere Zeit weiter. Unter den in Abb. 1 angegebenen Bedingungen bei 0° C steigt der Umsatz nach Abschalten des Stromes innerhalb von 90 Min. von 51% auf 76% an. Andererseits tritt beim Fehlen des Diaphragmas gar keine Polymerisation ein.

Um Aufschluß über den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, wurden Inhibitoren zugesetzt. Die Anwesenheit von Methanol verhindert die Bildung von Polymeren; es entstehen nur geringe Mengen ölicher Produkte. Setzt man dem Elektrolyten *m*-Dinitrobenzol zu, so färbt sich nach Einschalten des Stromes der Inhalt des Kathodenraumes innerhalb kurzer Zeit rot-violett. Die Polymerisation wird aber nicht inhibiert. In Übereinstimmung mit der beschriebenen Nachpolymerisation tritt die gleiche Farbreaktion auf, wenn *m*-Dinitrobenzol erst nach Abschalten des Stromes zugesetzt wird. Die Färbung dürfte auf der Bildung eines Radikal-anions durch Ein-Elektronenübertragung auf das *m*-Dinitrobenzol beruhen<sup>11</sup>. Aus diesen Inhibierungsversuchen ist zu schließen, daß die Polymerisation nach einem anionischen Mechanismus verläuft. Wie schon erwähnt, können aber auch aus der Struktur und den Eigenschaften der Polyacroleine Rückschlüsse auf die Bildungsweise gezogen werden.

Die im Kathodenraum bei 0° C und 1,3 mA gebildeten Polymeren sind in *THF* und Dioxan löslich. Die dampfdruckosmometrisch bestimmten Molekulargewichte liegen zwischen 5 000 und 10 000. Bei der Lagerung, besonders in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit, werden die Polymeren im Laufe einiger Tage unlöslich. Die löslichen Polymeren erweichen bei etwa 100° C. Die IR-Spektren der bei 0° C oder bei -20° C hergestellten Polymeren enthalten nur ganz schwache Carbonylbanden bei 5,8  $\mu$ ,

<sup>9</sup> *B. L. Funt* und *S. N. Bhadani*, *Canad. J. Chem.* **42**, 2733 (1964).

<sup>10</sup> *B. L. Funt* und *F. D. Williams*, *J. Polymer Sci. A 2*, 865 (1964).

<sup>11</sup> *J. D. Farr*, *C. C. Bard* und *G. W. Wheland*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2013 (1949); *T. L. Chu*, *G. E. Pake*, *D. E. Paul*, *J. Townsend* und *S. I. Weissmann*, *J. Physic. Chem.* **57**, 504 (1953); *D. H. Geske* und *A. H. Maki*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2671 (1960).

aber die typischen Banden der Vinylgruppen bei 3,25, 10,2 und 10,7  $\mu$  (siehe Abb. 5b und c). Diese Spektren stimmen weitgehend überein mit

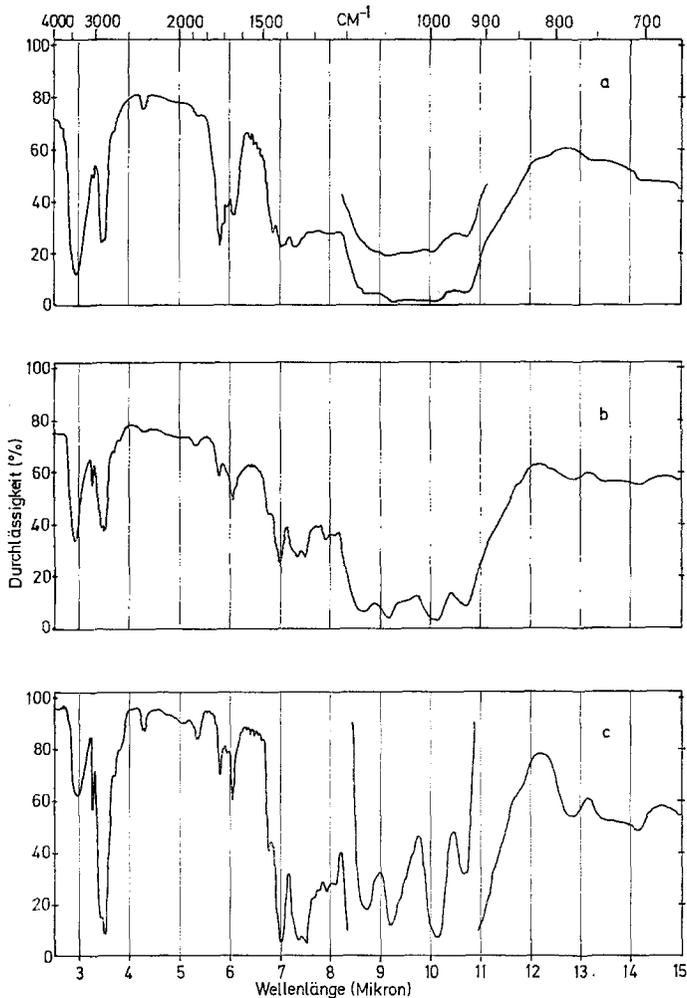


Abb. 5. IR-Spektrum von im Kathodenraum entstandenem Polyacrolein. Elektrolyt: 12proz. Lösung von Acrolein in *THF* mit 0,5% Natriumtetraphenylborat; Stromstärke: 1,3 mA. Polymerisationstemp.: a)  $+20^{\circ}\text{C}$ ; b)  $0^{\circ}\text{C}$ ; c)  $-20^{\circ}\text{C}$

denen solcher Polyacroleine, die mit Hilfe von metall. Natrium oder NaCN in *THF* bei  $-50^{\circ}\text{C}$  hergestellt wurden<sup>7</sup>. Hieraus folgt eindeutig, daß die Polymeren weitgehend aus den Grundbausteinen I aufgebaut sind und nach einem anionischen Mechanismus entstanden. Die Elektrolysen

bei höherer Temperatur ergeben Polyacroleine, die größere Anteile der Grundbausteine II enthalten:



Im IR-Spektrum tritt nämlich eine starke Carbonylbande bei  $5,8 \mu$  auf und die Vinylbanden sind nur noch angedeutet (Abb. 5a). Ähnliche Polymere entstehen auch bei der mit Cyaniden initiierten Polymerisation oberhalb von  $0^\circ \text{C}$ . Die Stromstärke hat keinen merklichen Einfluß auf die IR-Spektren, obwohl bei stärkeren Strömen Polymere entstehen, die entweder schon während der Elektrolyse oder bei der Aufarbeitung unlöslich werden.

Sowohl die Inhibierungsversuche als auch die Struktur der Polymeren zeigen, daß es sich hier um eine anionische Polymerisation handelt, die vermutlich durch das an der Kathode entstandene metallische Natrium ausgelöst wird.

#### b) Elektrochemische Polymerisation in anderen Elektrolyten

Acetonitril ist ein gutes Lösungsmittel für organische und anorganische Leitsalze und auch für monomeres Acrolein. Polyacrolein ist aber in Acetonitril unlöslich und fällt daher während der Elektrolyse im Kathodenraum als farbloses Pulver aus. Die verwendeten Salze und die Versuchsbedingungen ergeben sich aus der Tab. 1 (Versuche 71—83). Im Anodenraum bildete sich kein Polymerisat. Auffallend ist der geringe Umsatz bei Verwendung von  $\text{LiClO}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiNO}_3$  (Vers. 77 und 83). Auch die Stromausbeute ist erheblich niedriger als mit Natriumtetraphenylborat in *THF* und beträgt z. B. 81 Mol/F im Versuch 82. Bei Verwendung von Silbernitrat, Nickelsulfat und Kobaltnitrat trat keine Polymerisation ein.

Alle Polymeren waren unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus den IR-Spektren ergibt sich, daß in den Polymeren sowohl die Grundbausteine I als auch II vorkommen.

Weitere Elektrolysen wurden in Nitrobenzol ausgeführt (s. Tab. 1, Vers. 99—104). Die gebildeten Polymeren waren ebenfalls unlöslich; sie schieden sich aber nicht pulverförmig ab, sondern bildeten ein klares braunes Gel, durch das der Stromfluß unterbrochen wurde.

Mit  $\text{LiClO}_4$  entsteht das Polymere im Anodenraum (Vers. 104). Hieraus und aus den IR-Spektren kann geschlossen werden, daß es sich um eine kationische Polymerisation handelt. Eigentlich sollte sich gleichzeitig im Kathodenraum ein anionisches Polymerisat bilden. Tatsächlich wird metall. Lithium an der Kathode abgeschieden; es überzieht sich aber sofort mit einem festhaftenden Polymerfilm, der zwar den Strom nicht unterbricht, aber eine weitere anionische Polymerisation verhindert.

Auch bei Verwendung von Tetramethylammoniumperchlorat in Nitro-

Tabelle 1. Elektrochemische Polymerisation von Acrolein  
 Anoden- und Kathodenraum faßten je 25 ml; die Zusammensetzung des Elektrolyten war in beiden Räumen gleich;  
 die Mengenangaben in den Spalten 3, 4 und 8 beziehen sich auf einen Raum

Vers. Nr.	Lösungsmittel	Acrolein (ml)	Salz (mg)	Temp., (°C)	Zeit, (min.)	Stromstärke (mA)	Umsatz, * (%)
71	Acetonitril	3	100 NaBPh <sub>4</sub>	0	45	10	40 KR
72	"	3	100 NaBPh <sub>4</sub>	+30	45	10	43 KR
74	"	3	50 NaNO <sub>3</sub>	+30	52	10	60 KR
77	"	3	50 LiNO <sub>3</sub>	0	90	10	75 KR
78	"	3	50 Li-Citrat	+30	180	1,3	54 KR
82	"	3	50 (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>		65	10	74 KR
83	"	3	100 LiClO <sub>4</sub>	0	120	10	12 KR
99	Nitrobenzol	3	50 LiClO <sub>4</sub>	0	120	1,3	1 AR
104	"	2	50 LiClO <sub>4</sub>	0	90	10	24 AR
100	"	5	50 (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0	30	5	93 KR, G
102	"	3,5	50 (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0	65	5	50 KR, G
			20 DPPH				
103	"	3,5	50 (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0	123	5	0
			20 Weinsäure				

\* KR, AR: Polymerisat im Kathoden- bzw. Anodenraum; G: Gelbildung

benzol sollte gleichzeitig anionische und kationische Polymerisation eintreten (Vers. 100). In diesem Fall verläuft die Polymerisation im Kathodenraum aber so schnell und mit so hoher Stromausbeute (760 Mol/F), daß durch Gelbildung der Strom unterbrochen wird, bevor im Anodenraum merkliche Mengen Polymeres gebildet werden. Wie die Vers. 102 und 103 zeigen, verhindert Weinsäure, nicht aber DPPH die Polymerisation.

Alle Versuche, Acrolein unter Luftausschluß in wäßriger Salzsäure durch kathodisch erzeugten Wasserstoff zu polymerisieren, schlugen fehl. Ferner gelang es nicht, mit den durch Kolbe-Elektrolyse erzeugten Radikalen Acrolein zu polymerisieren, obwohl eine Polymerisation von Acrolein nach radikalischem Mechanismus möglich ist. Es wurden folgende Elektrolyte angewandt: Natriumacetat in Eisessig und Essigsäure—Wassergemischen; Natriumsalze von Benzoesäure, Vinyllessigsäure, Phenyllessigsäure in Methanol und Phenyllessigsäure in Acetonitril.

### Experimenteller Teil

Acrolein mit einer Reinheit von 99,7%\* wurde über einem Molekularsieb 4 Å getrocknet (Merck), unmittelbar vor jedem Versuch über dem Molekularsieb unter Reinststickstoff in eine graduierte Vorlage destilliert und daraus in die Elektrolysezelle gefüllt.

Tetrahydrofuran wurde wie üblich vorgetrocknet und in einer Umlaufapparatur, aus der die jeweils benötigte Menge direkt entnommen werden konnte, über Benzophenon-Kalium destilliert.

Nitrobenzol (p. A. von Merck) wurde über  $P_2O_5$  getrocknet und unter  $N_2$  destilliert. Die Mittelfraktion wurde über Molekularsieb 4 Å in einer Destillationsanlage aufbewahrt, und die jeweils benötigte Menge unter Reinststickstoff in eine graduierte Vorlage destilliert.

Acetonitril wurde wie Nitrobenzol behandelt.

Natriumtetraphenylborat (Merck) wurde 48 Stdn. bei 90° C über  $P_2O_5$  getrocknet und im Exsiccator über  $H_2SO_4$  aufbewahrt. Die anderen Salze [ $LiClO_4$ ,  $LiNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $NiSO_4$ , Li-Citrat und  $(CH_3)_4NClO_4$ ] wurden ebenso behandelt.

Die in *THF* entstandenen Polymerisate wurden durch Eingießen in 500 ml einer wäßr. 0,5proz.  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung ausgefällt. Bei Polymerisationen in Nitrobenzol wurde das Reaktionsgemisch in 400 ml Methanol eingetroppt. Bei Polymerisationen in Acetonitril fällt das Polymere während der Elektrolyse aus; es wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Alle Polymeren wurden im Vak. über Kieselgel bei Zimmertemp. getrocknet.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einer C-Säule (Silikon DC 200 als stationäre Phase) mit Helium als Trägergas durchgeführt. Säulentemp.: 84° C; Strömungsgeschwindigkeit: 75 ml/min. Retentionszeit: Acrolein 2 Min, *THF* 5 Min.

Für die mannigfaltige Unterstützung und Förderung dieser Untersuchung durch die Firma Degussa, Frankfurt/Main, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

\* Wir danken der Firma Degussa, Frankfurt/Main, für die Überlassung des hochreinen Acroleins.