

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 2. · Seite 45–88 · 21. Januar 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Einige Probleme der Polymerisationskinetik

Von Prof. Dr. PAUL D. BARTLETT*)

Harvard University, Department of Chemistry, Cambridge (Mass.) USA

Das Studium des Verhaltens von freien Radikalen hat wesentlich zum Verständnis des Polymerisationsgeschehens beigetragen. Radikale vermögen je nach Art und Reaktionsbedingungen eine Polymerisation zu starten oder auch zu inhibieren. Ferner wird anhand der Beispiele Jod und Sauerstoff die Wirkungsweise „komplexer Inhibitoren“ behandelt.

Die Chemie der Polymerisation ist ein Gebiet der chemischen Wissenschaft, in dem industrielle Entwicklung und Grundlagenforschung, Hand in Hand arbeitend, besonders rasche Fortschritte gemacht haben. Die grundlegenden Arbeiten von Staudinger¹⁾ und Carothers²⁾ leiteten einerseits zu ausgedehnten Anwendungen über, andererseits erweiterten diese wiederum das Interesse für die Grundprobleme der Polymerisation. Damit ist diesem Forschungszweig eine Unterstützung zuteil geworden, wie man sie sonst selten finden mag.

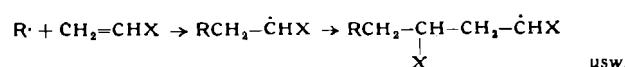
Tabelle 1 zeigt die absoluten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten, wie sie von Matheson und Mitarbeitern⁴⁾ bestimmt worden sind, und zwar für die Addition

M \ R	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	CH ₂ =CHOOCCH ₃	CH ₂ =CHCOOCH ₃	CH ₂ =CCOOCH ₃ CH ₃
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	176	> 185000	11500	806
CH ₂ =CHOOCCH ₃	3,5	3700	230	18,3
CH ₂ =CHCOOCH ₃	229	> 18500	2090	—
CH ₂ =CCOOCH ₃ CH ₃	335	259000	—	367

Tabelle 1

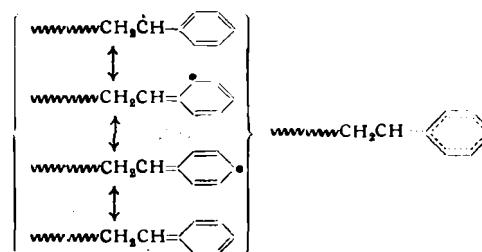
Zum Einfluß freier Radikale auf das Polymerisationsgeschehen

Sehr wesentlich war das genaue Studium der freien Radikale. Die Polymerisation von Styrol, Acryl-Verbindungen, Vinylchlorid und Vinylacetat wird bekanntlich unter geeigneten Bedingungen durch die Erzeugung freier Radikale im Monomeren ausgeführt. Dabei wächst die so erzeugte Kette fortwährend im Sinne der Reaktion:



Man darf wohl sagen, daß man diesen Wachstumsprozeß heute relativ gut versteht. In einer Anzahl von Fällen konnte man seine sehr hohe Geschwindigkeit messen und entdeckte auch weiterhin Gründe für die auswählende Reaktion zwischen zwei in der Lösung vorhandenen verschiedenartigen Molekülen³⁾.

von Radikalen des Typs am Kopf der Tabelle an die Monomeren auf der linken Seite. Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Methode des rotierenden Sektors bestimmt^{4, 5)}. Das dürfte heute wohl die zuverlässigste Methode sein. Man sieht, daß die Addition am schnellsten verläuft, wenn ein Radikal ohne stabilisierte Struktur einem konjuguierten Monomeren begegnet und dabei ein neues, resonanzstabilisiertes Radikal bildet. Ebenso verläuft die Addition am langsamsten bei der Anlagerung eines



Stabilisierung des Polystyrol-Radikals

bereits stabilisierten Radikals an die Doppelbindung eines Monomeren, wenn dabei ein nichtstabilisiertes Radikal entsteht.

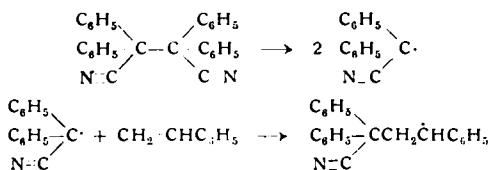
*) Dieser Vortrag ist an mehreren deutschen Universitäten bzw. Technischen Hochschulen und vor Ortsverbänden der Gesellschaft Deutscher Chemiker als Teil des Amerika-Haus-Programms gehalten worden. Die Vortragsreise wurde durch das freundliche Entgegenkommen der Amerika-Häuser Kiel, Hamburg, Berlin, Hannover, Essen, Marburg, Frankfurt, Darmstadt, Heidelberg, Mannheim, Tübingen, Stuttgart, Freiburg und München ermöglicht.
1) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Julius Springer, Berlin, 1932.

2) Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances, herausg. von H. Mark u. G. S. Whitby, Interscience Publishers, New York, 1940.
3) F. R. Mayo u. C. Walling, Chem. Revs. 46, 191 [1950].

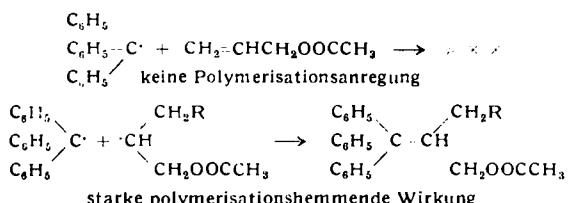
4) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua u. E. J. Hart, J. Amer. chem. Soc. 71, 497, 2610 [1949]; 73, 1700, 5395 [1951].
5) H. Kwart, H. S. Broadbent u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 72, 1060 [1950].

Unter den Monomeren mit ähnlichem Resonanzwert reagieren nun elektronenanziehende Radikale vorzugsweise mit Monomeren des elektronenspendenden Typs und umgekehrt. Das ist das Ergebnis der Untersuchungen von Mayo und Walling⁸). Dainton und andere haben die Umkehrbarkeit des fortschreitenden Wachstums bei der Polymerisation untersucht und gezeigt, daß jedes Monomere eine Grenztemperatur besitzt, unterhalb derer ein Polymerradikal unter gewöhnlichen Bedingungen lieber ein Monomeres abgibt als ein Neues addiert. Die Depolymerisation besitzt eine höhere Aktivierungsenergie als die Polymerisation, so daß die Geschwindigkeit beider Vorgänge für eine bestimmte Temperatur gleich wird⁹).

Im Gegensatz dazu kennt man den Beginn und das Ende des Polymerisationsprozesses noch nicht vollständig. Polymerisationsbeginn und -abbruch müssen nämlich zusammen betrachtet werden, da sie ausschlaggebend sind für die Aufrechterhaltung eines Stationärzustandes der freien Radikale, und davon hängt letztlich die Geschwindigkeit des Kettenwachstums ab. Ist der einleitende Schritt langsam, so verläuft auch die Polymerisation langsam; ist er zu schnell, so begegnen die freien Radikale in der Lösung einander relativ oft, sie rekombinieren und das Molekulargewicht des entstandenen Polymeren ist dann unerfreulich klein. Das Problem der Polymerisationseinleitung lautet also: Erzeugung freier, reaktionsfreudiger Radikale in hoher Verdünnung und guter Wirksamkeit. Zum Verständnis des Startvorganges benutzen wir einige der beim Kettenwachstum gefundenen Prinzipien. Die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 1 zeigen bestimmte Bedingungen, die das startende Radikal erfüllen muß. Nehmen wir etwa ein Radikal, das stabiler ist als das Polystyrol-Radikal, so gelingt es damit nicht, die Polymerisation einiger nichtkonjugierter Monomere, wie etwa Vinylacetat, einzuleiten. Daß tatsächlich freie Radikale die Polymerisation einleiten können, wurde früher schon von Wittig und Schulz⁷) gezeigt, die die Polymerisation des Styrols mit Tetraphenyl-bernsteinsäure-nitril untersuchten.

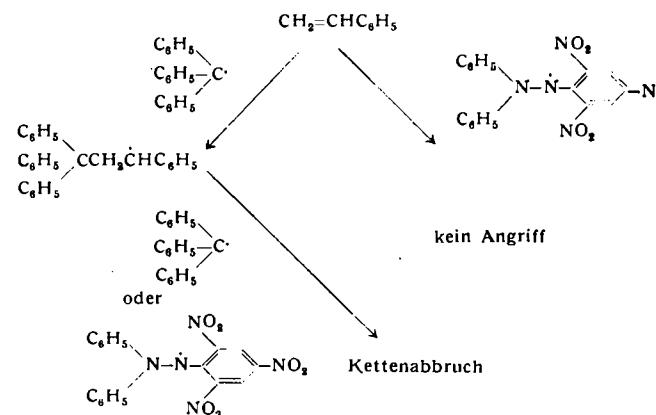


Dabei entsteht in genügender Menge ein Triphenylmethyl-ähnliches, freies Radikal, das durch die üblichen klassischen Methoden festgestellt wurde. Indessen schlägt der Versuch des Polymerisationstartes von Allylacetat mit Triphenylmethyl fehl. Offensichtlich ist dies ein ganz extremer Fall eines stabilisierten Radikals und eines Monomeren, das durch Addition nur ein unstabilisiertes Radikal geben kann. Tatsächlich ist das wohl einer der einfachsten Fälle von Polymerisationshemmung. Denn dasselbe stabile Radikal, das die Polymerisation nicht einzuleiten vermag, kann ausgezeichnet mit den normalen Kettenträgern reagieren und ihr Wachstum so bei einer früheren Stufe abbrechen.

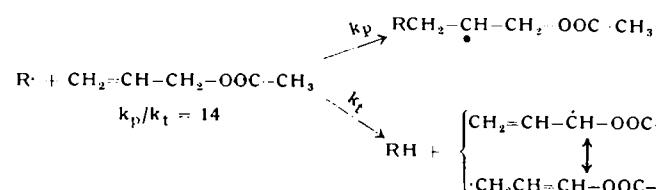


⁸⁾ F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc. 46, 331 [1950].
⁹⁾ G. V. Schulz u. G. Wittig, Naturwiss. 27, 387 [1939].

Polymerisationsanregende Mittel oder Initiatoren und polymerisationshemmende Mittel oder Inhibitoren sind durch eine allgemeine Regel verknüpft. Ein Initiator erzeugt erst ein Radikal das mit dem Monomeren reagiert, ein Inhibitor besteht bereits aus Radikalen oder bildet solche, die nun aber nicht mit dem Monomeren reagieren. Jedoch können Initiator- und Inhibitor-Radikale gewöhnlich rasch mit jenen freien Radikalen reagieren, die Träger der Polymerisationskette sind. Eine zwingende Schlußfolgerung dieser Darlegung ist also, daß jeder Initiator wohl als Inhibitor wirken kann, aber nicht jeder Inhibitor als Initiator. Triphenylmethyl-Radikale z. B. wirken bei der Styrol-Polymerisation als Initiatoren und Inhibitoren⁸), aber 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl kann ausschließlich als Inhibitor wirken⁹).

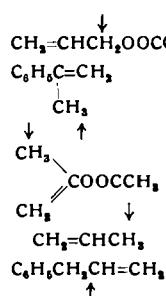


Die Erfordernisse für eine erfolgreiche Addition verschiedener Radikale an verschiedene Monomere sind so verschieden, daß Styrol beinahe als Inhibitor bei der Polymerisation des Vinylacetats wirkt. Dieses dagegen zeigt bei der Styrol-Polymerisation fast das Verhalten eines inerten Verdünnungsmittels¹⁰). Ein anderer interessanter Fall ist der des Allylacetates¹¹). Addiert es in der Dreistellung der Allyl-Gruppe ein freies Radikal, so ist dies der normale Ablauf der Polymerisation. Wenn aber einmal unter 14 Malen Allylacetat in verschiedener Weise reagiert und ein α -Wasserstoff-Atom an ein freies Radikal übertragen wird, so wird es in einen Inhibitor umgewandelt. Das dann resultierende Bruchstück ist durch Allyl-Resonanz stabilisiert und ist als Kettenüberträger nicht aktiver als etwa ein in Vinylacetat gelöstes Styrol-Radikal. Das Resultat ist also, daß Allylacetat seine eigene Polymerisation verhindern kann. Die erreichte Kettenlänge ist begrenzt durch die Zahl der Additionsschritte pro Wasserstoff-Übertragung und diese Zahl ist eine nur temperatur-abhängige Konstante¹²). Diese Eigenschaft der Allylester



wird von anderen Monomeren geteilt, die Wasserstoffatome benachbart zu Doppelbindungen besitzen¹³): α -Methylstyrol, Isopropenylacetat und höhere Homologe des

⁸⁾ F. R. Mayo u. R. A. Gregg, J. Amer. chem. Soc. 70, 1284 [1948].
⁹⁾ P. D. Bartlett u. H. Kwart, ebenda 72, 1051 [1950].
¹⁰⁾ E. Jenckel, Z. physik. Chem., A, 190, 41 [1941].
¹¹⁾ P. D. Bartlett u. R. Altschul, J. Amer. chem. Soc. 67, 812, 816 [1945].
¹²⁾ Für eine Prüfung dieser Darlegung mittels Isotopen, s. P. D. Bartlett u. F. A. Tate, J. Amer. chem. Soc. 75, 91 [1953].
¹³⁾ R. Hart u. G. Smets, J. Polymer Sci. 5, 55 [1950]; G. Smets u. L. de Haes, Bull. soc. chim. belges 59, 13 [1950].

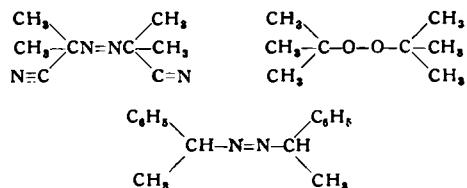


Äthylen. Allylbenzol¹⁴⁾ ist solch ein wirksamer Wasserstoff-Donator, daß seine Radikalpolymerisation hauptsächlich dimere und trimere Produkte ergibt.

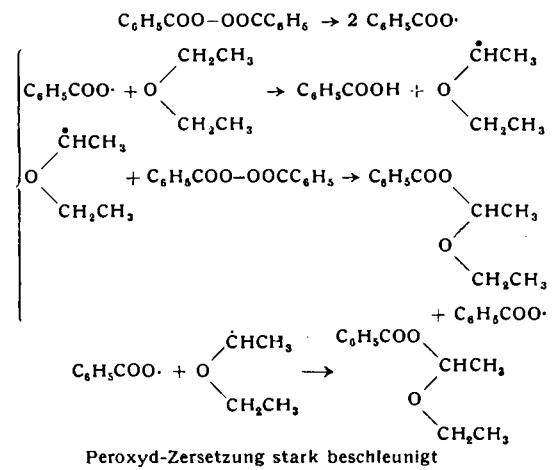
Freie Radikale als Polymerisations-Initiatoren

Die elegantesten Initiatoren für Polymerisationen sind Verbindungen, die thermisch in freie Radikale zerfallen,

die einerseits aktiv genug sind, sich an die besprochenen Monomeren anzulagern, andererseits aber auch nicht viel reaktionsfähiger sind, als man sie gerade für diesen Zweck wünscht. Solche Verbindungen sind Azobismitride, Di-tert. Butylperoxyd und die Azoverbindungen von Cohen (1950). Diese letzteren geben freie Radikale, welche eine bauliche Verwandtschaft besitzen mit jenem, das in der Styrol-Polymerisation als Endgruppe vorkommt¹⁵).



Von einem guten Initiator verlangt man, daß er keine Nebenreaktion eingeht und keinen unnützen Zerfall erleidet. Der Zerfall ist kinetisch von erster Ordnung und seine Geschwindigkeit ändert sich nicht bei Konzentrations- oder Lösungsmitteländerungen. Der historisch wichtigste Initiator, das Benzoylperoxyd, ist indessen weit davon entfernt, diese optimalen Bedingungen zu erfüllen¹⁶). In einigen Lösungsmitteln zerfällt diese Verbindung kinetisch zwischen erster und zweiter Ordnung, gewöhnlich vorstellbar als gleichzeitig verlaufende Reaktionen nach erster und 3/2. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert von sehr langsam in Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen zu sehr rasch in Äther und nimmt in aliphatischen Aminen explosiven Verlauf an. Man erhält meist Gemische die durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel entstanden sind. In einzelnen Fällen, so wie bei Diäthyläther oder Dioxan, ist das gebildete Produkt so einfach, daß dabei der entscheidende Schritt der Kettenreaktion klar wird¹⁷).



¹⁴⁾ C. G. Swain u. P. D. Bartlett, unveröffentl.

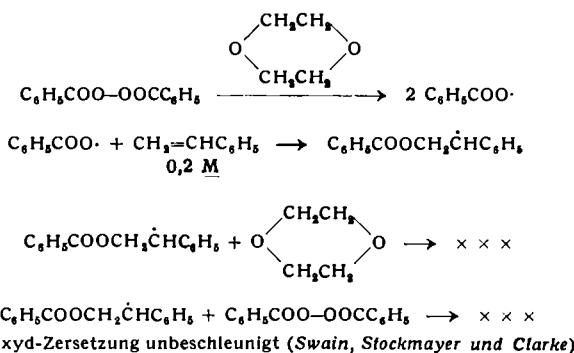
¹⁵) S. G. Cohen, S. J.
72 3947 [1950]

¹⁰) K. Nozaki u. P. D. Bartlett, ebenda 68, 1686 [1946]; 69, 2299 [1947].

¹⁷⁾ W. E. Cass, J. Amer. chem. Soc. 69, 500 [1947].

Acta Geochimica 1993, Vol. 22, No. 3

So schnell auch die Reaktion zwischen Benzoylperoxyd und Äther verläuft, führt sie doch zu keiner Erhöhung der Geschwindigkeit des Kettenstarts durch die Erzeugung freier Radikale. Denn, wenn es so wäre, so würde sich das bei der Polymerisation eines zugesetzten Monomeren bemerkbar machen. Die Zugabe von 0,2 Mol Styrol zu in Dioxan gelöstem Benzoylperoxyd bringt tatsächlich den induzierten Zerfall des Peroxyds zum Verschwinden, und es resultiert ein Zerfall nach erster Ordnung so langsam, wie man ihn auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet¹⁸⁾. Um dies zu erklären, müssen wir annehmen, daß das freie Polystyrolradikal weit weniger dazu neigt, ein H-Atom vom Äther abzulösen, als das Benzoyloxy-Radikal. Ebenso neigt das Polystyrol-Radikal weit weniger als das α -Äthoxyäthyl-Radikal dazu, das Benzoylperoxyd zu zerstören. In beiden Fällen dürfte wohl die Resonanzenergie der freien Radikale des Benzyl-Typs der Grund dafür sein.



Ein anderes anschauliches Beispiel der gleichen Erscheinung ist 1953 von *Kolthoff, Meehan* und *Carr*¹⁹⁾ mitgeteilt worden. *J. D. Cotman* und der Autor²⁰⁾ beobachteten in wäßriger Lösung eine Kettenreaktion zwischen Persulfat-Ion und Methanol, das den Zerfall des Persulfates außerordentlich beschleunigte. Die Reaktion verlief wie folgt:

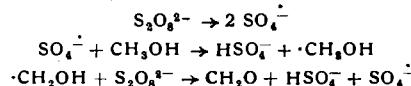
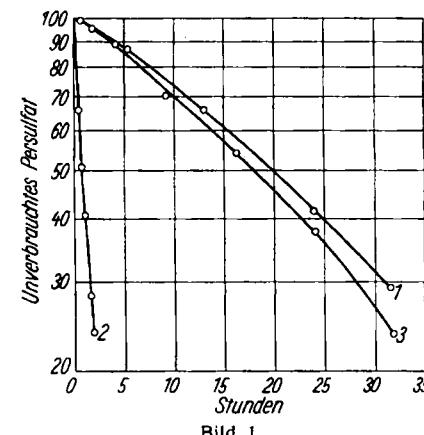


Bild 1 zeigt die obere und die untere Kurve der Geschwindigkeit des Persulfat-Zerfalls in Gegenwart von 0,1 Mol Allylacetat bzw. 0,24 Mol Methanol. In Gegenwart von beiden Verbindungen erhält man die mittlere Kurve, deren



Abnahme des Persulfates bei 60 °C, Ph 6.9. Ursprüngliche Persulfatkonzentration 0,01 M. Kurve 1: 0,10 M Allylacetat, Kurve 2: 0,243 M Methanol, Kurve 3: 0,10 M Allylacetat, 0,243 M Methanol
(Nach Kolthoff, Hееhan u. Carr)

¹⁸⁾ C. G. Swain, W. H. Stockmayer u. J. T. Clarke, ebenda 72, 5426 [1950].

¹⁹) I. M. Kolthoff, E. S. Meehan u. E. M. Carr, J. Amer. chem. Soc. 75, 1439 [1953].
²⁰) P. D. Bartlett, J. D. Cotman jr., ebenda 71, 1419 [1949].

²⁰⁾ P. D. Bartlett u. J. D. Cotman, jr., ebenda 71, 1419 [1949].

Ähnlichkeit mit der oberen Kurve zeigt, daß die Reaktion vollständig behindert ist. Das heißt, diese Reaktion hat nichts mit einem Kettenbeginn zu tun.

Ferner müssen wir annehmen, daß ein aus Allylacetat gebildetes Radikal mit Methanol nicht so gut reagiert wie das Radikal aus Persulfat.

Der in einigen Lösungsmitteln recht beachtliche Zerfall des Benzoylperoxyds kann, wie erwähnt, durch Styrol unterdrückt werden. Es ist recht interessant nun, daß das Cumyl-hydroperoxyd ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. Stannett und Mesrobian²¹⁾ fanden, daß dieses Hydroperoxyd lange Zeit bei 73,5 °C in Benzol oder Cyclohexan stabil ist, aber nach Zugabe von Styrol rascher Zerfall des Peroxyds eintritt und das Styrol polymerisiert. Der einfachsten Annahme nach bricht das Hydroperoxyd zunächst vermutlich in OH und Cumyloxy-Radikale auseinander. Diese addieren sich rasch an Styrol, greifen aber das restliche Hydroperoxyd nicht an, während die Polystyrol-Radikale das Hydroperoxyd leicht angreifen. Das ist ein gutes Beispiel für die starke Elektronenacceptorwirkung des einfachgebundenen Sauerstoff-Radikals und für die Elektronendonatorwirkung des Polystyrol-Radikals, das eben vorzugsweise die Moleküle des als Acceptor wirkenden Cumyl-hydroperoxydes angreift.

Der Startvorgang beim Peroxyd-Zerfall besteht aus einer einfachen Sprengung der O—O-Bindung in zwei Benzoyloxyd-Radikale. Es entstehen dabei also nicht, wie man es oft dargestellt findet, drei Produkte im Sinne der Gleichung:



Unterstützt wird diese Ansicht dadurch, daß viele substituierte Benzoylperoxyde und geradkettige aliphatische Acylperoxyde zwischen 60–70 °C mit vergleichbarer Geschwindigkeit zerfallen, wie es auch sein muß, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit allein durch die zum Zerfall der O—O-Bindung nötige Energie bestimmt wird.

Polymerisationsanregung durch Peroxyde bei 70°

Peroxyd	$\times 10^6$
Benzoyl	2,28
p-Chlorbenzoyl ..	1,72
Acetyl	6,5
Lauroyl	6,0
Phenylacetyl ...	~ 5 400 000

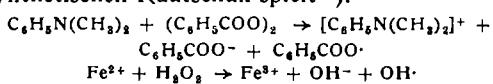
Es gibt jedoch bestimmte Diacylperoxyde, die weit aus unstabiler sind. Ein Beispiel ist das Phenylacetylperoxyd. Dieses Peroxyd zerfällt bei 0 °C mit einer Geschwindigkeit, die ausreicht, um Kettenreaktionen einzuleiten, und gibt dabei Kohlendioxyd ab. Dies läßt uns vermuten, daß jener Zerfall in drei Bruchstücke, der eben nicht richtig war für die Fälle, auf die er meist angewandt wurde, in diesem speziellen Fall jetzt tatsächlich den Zerfall dieser Peroxyde beschreibt. Nur so kann die relative Stabilität des Benzyl-Radikals einen Beitrag zur Geschwindigkeit des Zerfalls vorganges liefern, indem dabei die Energietufe des *Transition-States* erniedrigt wird.

Übereinstimmend damit ist es bis jetzt tatsächlich nicht gelungen, die Diacylperoxyde der Diphenyl- und Triphenyl-essigsäure darzustellen. Der Zerfall in drei Bruchstücke würde nämlich hier Radikale von noch viel größerer Stabilität ergeben.

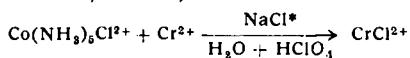
Mit Dr. Nozaki erörterten wir die Möglichkeit, ob beim raschen Zerfall des Benzoylperoxydes in Aminen eine gewisse Wechselwirkung eintritt²²⁾, die dann dazu führt, daß der Kettenstart durch die primäre Bildung freier Radikale beschleunigt wird. Unser Versuch, die Polymerisation des Vinylacetats mit Benzoylperoxyd und Triäthylamin bei niederen Temperaturen einzuleiten, verlief jedoch negativ. So vermissten wir hier eine wesentliche Erscheinung, die von anderen später beobachtet und verfolgt wurde.

Die Polymerisation des Styrols wird nämlich durch die bei der Wechselwirkung zwischen Dimethylanilin und Benzoylperoxyd gebildeten Radikale deutlich beschleunigt. Horner und Schwenk²³⁾ zeigten, daß dieser einleitende Schritt mit der Ablösung eines Wasserstoff-Atoms von der ortho-Stellung des Dimethylanilins beginnt. Die auftretende Farberscheinung legt die Vermutung einer Einzelelektronen-Übertragung nahe.

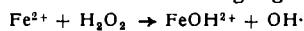
Dieser Mechanismus bringt die tert. aromatischen Amine in Parallele zu den Eisen(II)-Ionen in der reduktiven Aktivierung, die eine so wichtige Rolle bei der Polymerisation des synthetischen Kautschuk spielt²⁴⁾.



Es ist grundsätzlich wichtig, daß in bestimmten Fällen anorganischer Oxydations-Reduktions-Reaktionen kürzlich gezeigt werden konnte, daß eine direkte Atom- und keine bloße Elektronen-Übertragung stattfand. Taube, Myers und Rich²⁴⁾ fanden, daß bei der Reaktion



jedes Atom des oxydierten Chroms mit einem Chlor-Atom verknüpft war. Mit Hilfe von Chlor-Isotopen ließ sich zeigen, daß das Chlor direkt vom Kobaltkomplex stammte und nicht vom Lösungsmittel. So müßten in anorganischen wie in organischen Reaktionen kinetische Experimente ausgeführt werden, um exakt zwischen Atom- und Elektron-Übertragung zu unterscheiden. Bei der Reaktion zwischen Eisen(II)-Ionen z. B. und Wasserstoffperoxyd ist eine Hydroxylradikal-Übertragung gerade so gut möglich wie eine einfache Elektronenübertragung.



Radikale als Polymerisations-Inhibitoren

Die effektive Wirkung eines Inhibitors, der die Geschwindigkeit der Polymerisation verringert, kann als Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten dargestellt werden, k_z/k_p , das die beiden prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten des die Kette aufbauenden Radikals beschreibt⁹⁾. k_z ist die Konstante für die Reaktion des Radikals mit dem Inhibitor und k_p ist die Konstante für das Kettenwachstum. Wie sich der Wert dieses Verhältnisses von k_z und k_p nun auf das Verhalten eines hemmenden oder verzögern Stoffes auswirkt, sieht man in Bild 2.

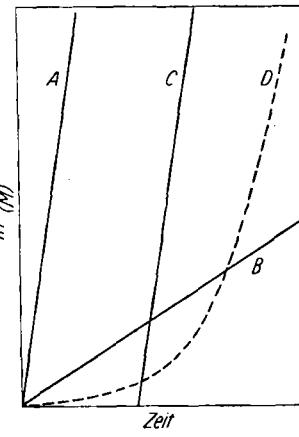


Bild 2
Schematische Kurven für Polymerisation in Gegenwart von 10^{-3} M Kettenbeendigern, die verschiedene k_z/k_p Werte besitzen. A, reines Monomeres; B, Verzögerer mit $k_z/k_p = 1$; C, Inhibitor mit $k_z/k_p = 1000$; D, Kettenbeendiger mit k_z/k_p zwischen 1 und 1000

²²⁾ L. Horner u. E. Schwenk, Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950].
²³⁾ J. H. Baxendale, M. G. Evans u. G. S. Park, Trans. Faraday Soc. 42, 155 [1946].

²⁴⁾ H. Taube, H. Myers u. R. L. Rich, J. Amer. chem. Soc. 75, 4118 [1953].

eines Inhibitors 10000 ist — im Durchschnitt bewirkt nämlich ein startendes Radikal die Verknüpfung von 10^4 Monomeren in Polymere bevor die Kette endigt — und daß die Polymerisationsgeschwindigkeit ohne zugesetztes Reagenz durch Kurve A wiedergegeben wird. Ein Inhibitor hat nun den Wert k_z/k_p gleich eins. Die Anwesenheit eines Inhibitors im molaren Verhältnis von 0,001 würde die Häufigkeit des Kettenabbruches verzehnfachen, die kinetische Kettenlänge auf 1000 erniedrigen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird dann durch Kurve B wiedergegeben. Diese Substanz würde deshalb viel langsamer verbraucht werden als das Monomere, und man könnte sie als Verzögerer bezeichnen. Wenn jedoch k_z/k_p gleich 1000 wird, so verkleinert die zugesetzte Verbindung die Kettenlänge bis zur Größenordnung eins. Dann wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Kurve C wiedergegeben, die für einen Inhibitor typisch ist. So ist der Unterschied zwischen einem milden Verzögerer und einem starken Inhibitor nur gradueller Natur. In Wirklichkeit zeigen viele Kettenbeendiger, deren k_z/k_p -Werte zwischen 1 und 1000 liegen, ein in der Mitte liegendes Verhalten. Dieses zeigt Kurve D.

Die einfachsten und besten Inhibitoren sollten eigentlich solche freie Radikale sein, die zu stabil sind, um die Monomeren anzugreifen, und so die Polymerisation einzuleiten. H. Kwart²⁹) untersuchte das Verhalten von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl gegen Vinylacetat in Gegenwart von Benzoylperoxyd als Startmaterial. Er fand eine so starke Inhibitorwirkung, daß überhaupt keine Polymerisation stattfand, bis das Verschwinden der violetten Farbe anzeigen, daß der Inhibitor erschöpft war. Matheson und Mitarbeiter fanden das gleiche beim Styrol, und man betrachtet die Geschwindigkeit der Abnahme dieses freien Radikals als den zuverlässigsten Weg zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Kettenstarts. Bawn und Mellish²⁵) ließen das polymerisierbare Monomere weg und benützten

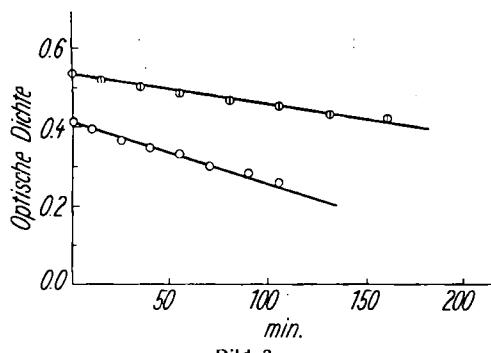


Bild 3

Zersetzung von Perbenzoaten in Benzol gelöst in Gegenwart von Diphenylpikryl-hydrazyl. Veränderung der optischen Dichte mit der Zeit. Obere Kurve: Cumyl-perbenzoat. Untere Kurve: 9-Decalyl-perbenzoat

das Pikrylhydrazyl direkt dazu, um die Erzeugung freier Radikale zu messen, wie sie etwa beim Benzoylperoxyd-Zerfall entstehen. Mit der gleichen Methode hat J. L. Kice²⁶) das Ausmaß des freien Radikalzerfalls der Benzoate des 9-Decalyl-hydroperoxyds und Cumyl-hydroperoxyds in Benzol bei 58,6 °C gemessen. Beide Verbindungen neigen sonst normalerweise leicht zu ionischen Umlagerungen²⁷) (Bild 3). Nur 3,4 Prozent des Zerfalls ist im Falle des Decalylperesters radikalischer Natur und nur 6,1 Prozent im Falle der Cumyl-Verbindung.

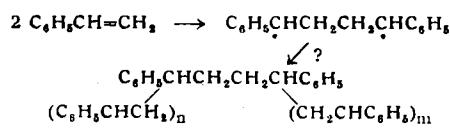
Die Anwendung des Diphenylpikryl-hydrazyls lieferte nun vor kurzem ein neues Glied in der Beweiskette

²⁵) C. E. H. Bawn u. S. F. Mellish, Trans. Faraday Soc. 47, 1216 [1951].

²⁶) J. L. Kice, Dissertat. Harvard Univers. 1953.

²⁷) R. Criegee u. R. Kaspar, Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1948].

hinsichtlich der thermischen Einleitung der Styrol-Polymerisation. Wenn man nämlich sorgfältig gereinigtes Styrol ohne Katalysator auf etwa 60 °C erwärmt, so zeigt sich kinetisch, daß es sich um einen bimolekularen Kettenstart handelt²⁸). Man hat lange vorher schon vermutet, daß durch die relativ günstige Vereinigung zweier Styrol-Moleküle ein Biradikal gebildet wird, das dann an beiden Enden weiter zum thermischen Polymeren wächst²⁹).



Ebenso schien die Annahme der Biradikalbildung bei der Photopolymerisation einst die einfachste Annahme zu sein. Eine sorgfältige Studie führte indessen zu einer recht paradoxen Aussage. Wenn dies die Art und Weise des Polymerisationsbeginns wäre, so sollte man, wenn man den reziproken Wert des durchschnittlichen Polymerisationsgrades ($1/P_n$) gegen die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) kurz nach Reaktionsbeginn aufträgt³⁰), eine Kurve erhalten, die in ihrem Anstiegswert einen ganz klaren Unterschied zwischen Peroxyd- und Photo-Start zeigt.

Monoradikal:

$$\frac{1}{P_n} = C_{tr,m} + AR_p + \frac{C_{tr,cat} R_p^2}{K^2 [M]^2}$$

Biradikal:

$$\frac{1}{P_n} = C_{tr,m} + \frac{x}{1-x} AR_p, \quad 0 < x < 1$$

$$A = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2 [M]^2} \quad K = \frac{R_p}{[M][Cat]^{\frac{1}{2}}}$$

(In diesen Gleichungen von Johnson und Tobolsky³⁰) bedeuten:

$C_{tr,m}$ und $C_{tr,cat}$ die Kettenübertragungskonstanten der Radikale mit Monomerem bzw. Initiator, $[M]$ und $[Cat]$ die Monomer- bzw. Initiator-Konzentrationen, k_p die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante für Kettenfortsetzung, k_{td} , k_{tc} die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für Kettenbeendigung durch Disproportionierung bzw. Kupplung der Radikale).

Tatsächlich haben nun aber Johnson und Tobolsky³⁰) die Identität der Kurven für beide Polymerisationsarten gezeigt.

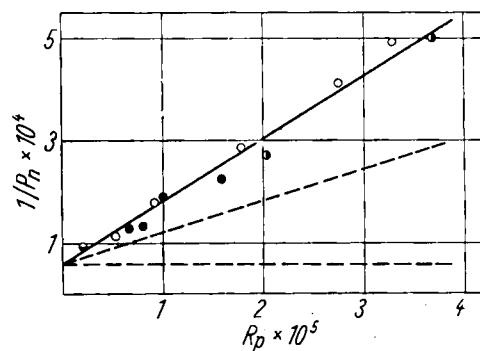


Bild 4

$1/P_n$ gegen R_p aufgetragen, nach Johnson und Tobolsky.
• thermische Anregung; • Photo-Anregung; o Benzoylperoxyd; \ominus Azobis-isobutyronitril. Nach den theoretischen Gleichungen sollten die Punkte für eine durch Biradikale angeregte Polymerisation zwischen den gestrichelten Linien liegen

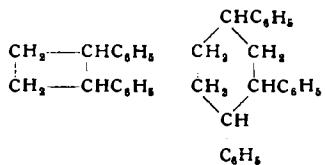
²⁸) G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, Z. physik. Chem. 43, 385 [1939].

²⁹) P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 59, 241 [1937].

³⁰) D. H. Johnson u. A. V. Tobolsky, ebenda 74, 938 [1952].

Zimm und Bragg³¹⁾ haben von theoretischen Grundlagen ausgehend berechnet, daß der Ringschluß des Biradikals so begünstigt wäre, daß nur zu einem kleinen Teil ein Wachstum zur Kette an beiden Enden stattfinden könnte. Russell und Tobolsky³²⁾ haben nun gezeigt, daß Diphenyl-pikryl-hydrazyl in reinem Styrol bei 60 °C 85 mal schneller verbraucht wird, als die Polymerisationsketten angeregt werden. Doch ist der Verbrauch des Inhibitoren von nullter Ordnung und zeigt die Bildung einer Art freier Radikale an, die zwar mit ihm reagieren, aber nicht zur Styrol-Polymerisation führen.

Möglicherweise führt die thermische Wechselwirkung der Styrol-Moleküle zu vielen Biradikalen, aber nur zu einigen Monoradikalen. Diese Biradikale schließen sich nun entweder direkt zu einem viergliedrigen Ring oder wachsen um eine, höchstens ein paar Einheiten und schließen sich dann zu einem Ring von kleinem Umfang. Die Monoradikale dagegen führen zu den normalen, langkettigen

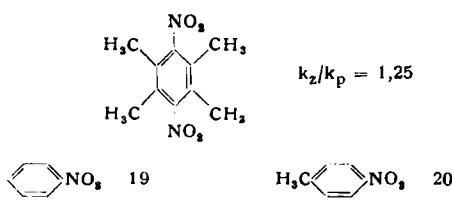


Polymeren. Mit einem wirksamen Inhibitor kann man also nicht nur die anfänglichen Monoradikalketten abzählen, sondern auch die Biradikale, die indessen in keinem Falle zu Hochpolymeren führen. Die Bildung der cyclischen Niederpolymeren kann immer unbemerkt bei polymerisabaren Verbindungen vor sich gehen, wenn Monoradikale gleichzeitig mit Biradikalen erzeugt werden. Denn bei genügender Kettenlänge polymerisiert jedes Monoradikal das Styrol tausendmal schneller als ein Biradikal, das cyclisiert.

Wir glaubten nun, daß die Inhibitorwirkungen wichtig genug wären, um einige sorgfältige kinetische Studien auszuführen. Unser Untersuchungsmaterial sei in verschiedene Gruppen eingeteilt: schwache Verzögerer⁸⁾, ideale Inhibitoren⁹⁾, stufenweise-wirkende Inhibitoren³³⁾ und kompliziert wirkende Inhibitoren.

Schwache Verzögerer haben k_z/k_p -Werte der Größenordnung 20 oder darunter. Weil solche Verzögerer, verglichen mit dem Monomeren, sehr langsam verbraucht werden, ist es im allgemeinen nicht möglich zu bestimmen, wie viele Ketten von einer Molekel des Verzögerers abgebrochen werden.

Schwache Verzögerungsmittel für Vinylacetat

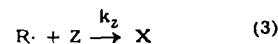
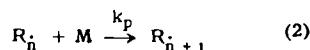
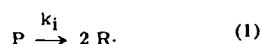


Ideale Inhibitoren reagieren mit einer oder zwei Ketten pro Inhibitormoleköl und werden dabei entweder in einen Nicht-Inhibitor oder einen schwachen Verzögerer umgewandelt, der dann leicht charakterisiert werden kann. Wählt man die Inhibitorkonzentration klein genug, so kann die Polymerisation als allmählich ansteigende Kurve dargestellt werden. Aus deren Einzelheiten kann man

³¹⁾ B. H. Zimm u. J. K. Bragg, J. Polymer Sci. 9, 476 [1952].
³²⁾ K. E. Russell u. A. V. Tobolsky, J. Amer. chem. Soc. 75, 5052 [1953].
³³⁾ P. D. Bartlett u. H. Kwart, J. Amer. chem. Soc. 74, 3969 [1952].

dann z. B. bestimmen, wie viele Ketten pro Moleköl gestoppt wurden, den k_z/k_p -Wert, und ob der Inhibitor auch noch andere Funktionen ausführt oder nicht.

Während der Inhibitionperiode müssen zwischen dem Initiator P, den Radikalen R·, dem Monomeren M, dem Inhibitor Z (der y-Ketten nach einem geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß unterbrechen kann) und der Zeit t, folgende Beziehungen herrschen (hier bedeutet X nur ein nichtradikalartiges Produkt):



Also

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = 2k_i(P) - yk_z(R\cdot)(Z) \approx 0$$

$$(R\cdot) = \frac{2k_i(P)}{yk_z(Z)} \quad (4)$$

Auch

$$\frac{-d(M)}{dt} = k_p(R\cdot)(M)$$

$$S = \frac{-d \ln(M)}{dt} = k_p(R\cdot)$$

$$\therefore \frac{S}{k_p} = (R\cdot) = \frac{2k_i(P)}{yk_z(Z)} \quad (5)$$

Da in jeder Polymerisation die Grundstufen jene der 1. bis 3. Gleichungen sind, so folgt, daß (R), die Radikalkonzentration, bestimmt wird durch die Geschwindigkeit von Bildung und Verbrauch der Radikale. y ist die Zahl der Radikale, die als Folge eines Zusammenstoßes zwischen Radikal und Inhibitor gestoppt werden, und ist im allgemeinen gleich 2.

Wenn Z nur bei Reaktion mit R· verbraucht wird,

$$\frac{-d(Z)}{dt} = \frac{2k_i}{y}(P) \quad (6)$$

$$(Z) = (Z)_0 - \frac{2k_i}{y}(P)t \quad (7)$$

$$\boxed{\frac{1}{S} = \frac{yk_z(Z)_0}{2k_pk_i(P)} - \frac{k_z}{k_p}} \quad (8)$$

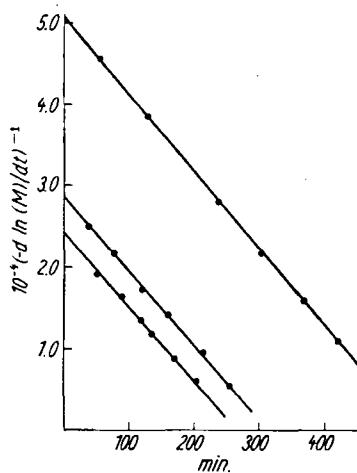
$$\frac{-d(M)}{k_p(M)} = (R\cdot)dt = \frac{-d(Z)}{k_z(Z)}$$

$$\therefore \frac{d \ln(M)}{d \ln(Z)} = \frac{k_p}{k_z} \quad (9)$$

$$\boxed{\ln \frac{(M)_0}{(M)} = \frac{k_p}{k_z} \ln \frac{(Z)_0}{(Z)_0 - \frac{2k_i}{y}(P)t}} \quad (10)$$

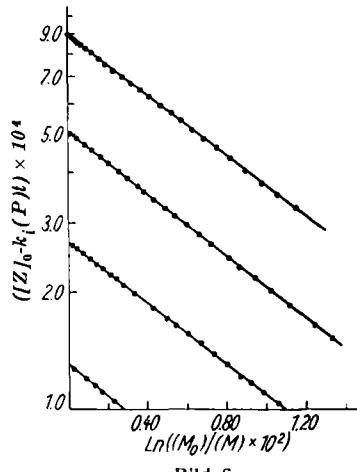
Da $k_i(P)$ aus Experimenten her bekannt ist, kann k_z/k_p durch Auftragen von S gegen $1/(Z)$ ermittelt werden, vorausgesetzt, daß es überhaupt eine Möglichkeit gibt, um diese letztere Größe zu bestimmen (Bilder 5 und 6).

Im Falle des idealen Inhibitors kann (Z) durch die Annahme abgeschätzt werden, daß der Inhibitor, der ursprünglich in bekanntem Betrage eingeführt wurde, nur



Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Durochinon, nach Gleichung 8 aufgetragen (nach Bartlett und Kwart)

mit der Geschwindigkeit verschwindet, mit der freie Radikale durch das startende Material erzeugt werden. Inhibitoren, die diese Forderung erfüllen, sind die drei Dinitrobenzole und bestimmte Chinone, von denen wir indessen nur das Durochinon bei der Vinylacetat-Polymerisation genauer untersucht haben. Allerdings liefern die



Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von m-Dinitrobenzol, nach Gleichung 10 aufgetragen (nach Bartlett und Kwart)

Dinitrobenzole Produkte, die noch verzögernde Wirkung besitzen. Solche Wirkung kann aber der ursprünglichen Hemmung gegenüber experimentell vernachlässigt werden.

Stufenweise wirkende Inhibitoren³³⁾ enthalten pro Moleköl mehr als eine funktionelle Gruppe, die im Stande ist, die Polymerisationsketten abzufangen. 1,3,5-Trinitrobenzol und gewöhnlicher Schwefel sind solche Inhibitoren. Um ihren k_z/k_p -Wert zu bestimmen, ist es nötig, die Gleichungen von Folgereaktionen zu verwenden,

Inhibitor	k_z/k_p für		
	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
o-Dinitrobenzol	96	1,5	—
m-Dinitrobenzol	105	6,5	—
p-Dinitrobenzol	267	4	—
sym-Trinitrobenzol ...	890	62	5,5
Schwefel	470	113	40

Tabelle 3
Stufenweise wirkende Inhibitoren der Vinylacetat-Polymerisation (45 °C)

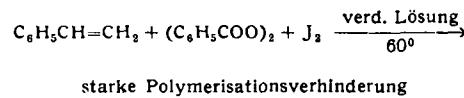
deren Geschwindigkeitskonstanten von vergleichbarer Größenordnung sind. Tabelle 3 zeigt die Konstanten, die bei der Polymerisation des Vinylacetats für diese Inhibitoren erhalten wurden.

Kettenübertragende Reagenzien ähneln den Inhibitoren insofern, als sie bei der Reaktion des Monomeren mit den kettentragenden Radikalen diese letzteren wegfangen; sie unterscheiden sich aber von Inhibitoren darin, daß sie Radikale produzieren, die nun imstande sind, die Kette fortzusetzen. In mehreren Fällen, die Stockmayer³⁴⁾ untersuchte, ist bei der Polymerisation von Vinylacetat und Styrol eine dem k_z/k_p entsprechende Größe k_u/k_p bestimmt worden. Dabei bedeutet k_u/k_p das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eines kettentragenden Radikals mit einem Kettenüberträger und mit dem Monomeren³⁵⁾. Die Reaktionskonstante für die Reaktion mit dem freien Vinylacetat-Radikal ist etwa 100 mal größer wie die mit dem freien Polystyrol-Radikal. Dehnt man diese Betrachtung auf Inhibitoren aus, so sollte man eigentlich erwarten, daß jeder Inhibitor gegen Styrol weniger wirksam ist als gegen Vinylacetat, und so sollten die Kurven von $\log (M)$ gegen die Zeit aufgetragen eigentlich mehr nach unten abgerundet sein. Daß dies nun beim Jod nicht der Fall ist³⁶⁾, hat uns dazu geführt, dieser Tatsache eine spezielle Untersuchung zu widmen.

Der Einfluß von Jod auf Polymerisationen

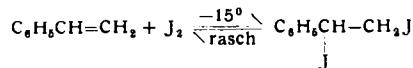
Jod hat sich in seinem Verhalten Styrol gegenüber überhaupt als sehr kompliziert wirkender Inhibitor erwiesen. Dr. D. S. Trifan³⁷⁾ hat beobachtet, daß es folgendermaßen reagiert:

1.) In ganz verdünnter Lösung ist es ein starker Inhibitor, was durch das scharfe Ende der Inhibitionsperiode bestätigt wird. Es ist so vergleichbar mit dem Diphenyl-pikryl-hydrazyl.

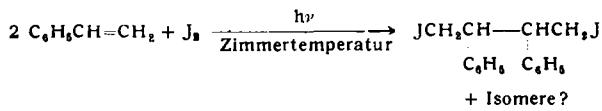


2.) Bei Abwesenheit eines Initiators und etwa 100 °C, verschwindet das Jod extrem rasch. Das erinnert an die außerordentlich große Zahl von thermisch erzeugten Ketten, wie man sie unter den biradikalbildenden Bedingungen bei der Verwendung anderer starker Inhibitoren aufgefunden hat.

3.) In reinem Styrol bei -15 °C wird sofort weißes, kristallines Styroljodid gebildet. Es ist bei tiefer Temperatur im Dunkeln stabil, beim Erwärmen in Lösung oder bei Belichtung zerfällt es indessen rasch in Styrol und Jod.



4.) In reinem Styrol bei Zimmertemperatur beobachtet man ein langsames, irreversibles Verschwinden des Jods. Diese Reaktion wird durch Licht stark beschleunigt. Das



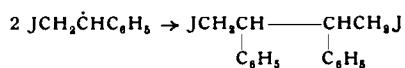
³⁴⁾ W. H. Stockmayer, persönl. Mitteil.

³⁵⁾ R. A. Gregg u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 75, 3530 [1953].

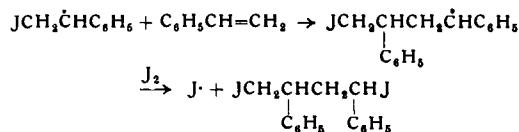
³⁶⁾ R. H. Jones, Dissertat. Harvard Univers. 1952.

³⁷⁾ D. S. Trifan, Dissertat. Harvard Univers. 1948.

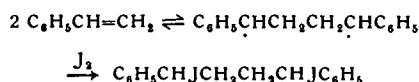
Endprodukt ist Dijod-diphenylbutan, das auf drei verschiedenen Wegen entstanden sein kann: a) durch Vereinigung von zwei thermisch gebildeten β -Jod- α -phenyläthyl-Radikalen, b) durch die Addition eines β -Jod- α -



phenyläthyl-Radikals an eine Styrol-Molekel, was zu einem unwirksamen Polymerradikal führt, das dann sofort durch die Reaktion mit Jod abgefangen wird, oder c) durch die

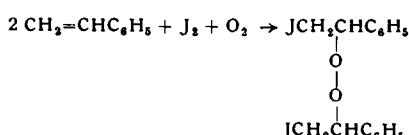


Reaktion des Jods mit thermisch gebildetem Biradikal.



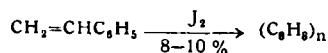
Diese drei Reaktionsweisen würden zu drei verschiedenen Dijoddiphenylbutanen führen. Wir sind dabei, diese Verhältnisse näher zu untersuchen.

5.) Leitet man in eine Lösung von Jod in Styrol bei Zimmertemperatur Sauerstoff ein, so verschwindet das Jod,



und man erhält schließlich β -Jod- α -Phenyläthyl-peroxyd, offensichtlich durch das Eingreifen des Sauerstoffs in die Reaktion zwischen Jod und Styrol. Auch diese Reaktion wird durch Licht außerordentlich beschleunigt.

6.) Bei Konzentrationen von mehr als etwa 8–10% Jod in Styrol führt bei Raumtemperatur eine heftige Reaktion zu einem Polymeren vom Molekulargewicht von ungefähr 1000. Dies scheint eine über Ionen ablaufende Polymerisation zu sein, denn genau so wie bei der durch Zinnchlorid katalysierten Polymerisation des Styrols, gelingt



sie in Gegenwart von Methylmethacrylat ohne Copolymerisation. Sie ist von relativ hoher Ordnung in Bezug auf das Jod, denn bei kleiner Jod-Konzentration ist dieser Reaktionsmechanismus in Gegenwart anderer Reaktionen überhaupt nicht zu bemerken.

All diese Erscheinungen sind so dafür verantwortlich, daß man das Jod unter die komplexen Inhibitoren einreicht. Diese Phänomene sind indessen nicht auf das Styrol beschränkt. Obwohl das Jod in Methylmethacrylat keine Polymerisation über Ionen veranlaßt, wird sein Verhalten als Inhibitor dadurch weiter kompliziert, daß es einige besondere Kettenstarts veranlassen kann. So verschwindet das Jod eben nicht ausschließlich als Inhibitor.

Der Einfluß von Sauerstoff auf Polymerisationen

Der einzige Inhibitor von dem man im Augenblick sagen kann, daß er noch komplizierter als Jod wirkt, ist der Sauerstoff. Diese allgegenwärtige Verunreinigung, welche stets mit so viel Mühe jedem System, in dem freie Radikale untersucht werden, ferngehalten werden muß,

ist ein sehr vielseitiger Partner. Man hat gefunden, daß er die Peroxyd-induzierte Styrol-Polymerisation inhibiert, aber die thermische Polymerisation katalysiert. Dr. Kwart³⁸⁾ leitete bei 45 °C einen konstanten Sauerstoff-Strom durch Vinylacetat in dem Benzoylperoxyd gelöst war. Lange Zeit fand keine Reaktion statt. Dann aber begann die Polymerisation und verlief eben in Sauerstoff-Gegenwart bald etwa mit derselben Geschwindigkeit wie in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre.

Hier ist nur der Raum für einige Andeutungen unserer Erklärungen dieser Phänomene. Sauerstoff ist ein Biradikal, das im Grundzustand zwei unpaare Elektronen besitzt. Als solcher reagiert er sehr heftig mit Kohlenstoff-Radikalen, wobei Peroxyd-Radikale entstehen, die selbst wieder sehr reaktiv sind. Sie sind z. B. imstande, mit Olefin-Bindungen zu reagieren, und führen so zu linearen Copolymeren der Olefine mit Sauerstoff^{39), 40, 41)}. Rascher jedoch als diese Reaktion abläuft, reagieren die Peroxyd-Radikale miteinander unter Sauerstoff-Entwicklung zu Peroxyden. Diese außergewöhnliche Reaktion scheint von großer Wichtigkeit zu werden bei Autoxydationen, beim Hydroperoxyd-Zerfall unter bestimmten Bedingungen und bei der Sauerstoff-Inhibition anderer Kettenreaktionen. Es ist nur die hohe Geschwindigkeit der Peroxydradikal-Vereinigung, die den Sauerstoff als Inhibitor erscheinen läßt. G. W. Kennerly⁴²⁾ hat gezeigt, daß diese bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Vinylacetat der kettenabbrechende Prozeß ist. Bamford und Dewar⁴³⁾ fanden weiterhin, daß diese Reaktion bei der Autoxydation des Tetralins eine wesentliche Rolle spielt, und Vaughan und Mitarbeiter⁴⁴⁾ fanden sie beim Zerfall der tert.-Butylperoxyd-Radikale.

Wenn die Sauerstoff-Menge ausreicht, um sich mit jedem frisch entstandenen Kohlenstoffradikal zu einem Peroxydradikal umzusetzen, dann kann die Polymerisation nur gering sein, denn durch die gegenseitige Wechselwirkung der Peroxydradikale bleibt ihre Konzentration gering. Wenn jedoch die einleitende Startreaktion die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Diffusion nach allen Teilen des Reaktionssystems übertrifft, dann entgehen die Kohlenstoffradikale der Umsetzung mit dem Sauerstoff und dienen nun als Träger der Polymerisations- und Copolymerisationsketten. Das ununterbrochene Copolymeres eines Olefins und Sauerstoffs im Verhältnis 1:1 ist nun ein Kopf-an-Kopf-Polymeres eines Ketons oder Aldehyds, und ist gegenüber der einfachen Carbonyl-Verbindung instabil. Der bei Einwirkung von Sauerstoff auf Styrol gefundene Aldehyd⁴⁵⁾ kann wohl rasch aus Copolymerem entstehen, ohne daß dabei neue wachsende Ketten erzeugt werden. Wenn aber ein zerfallendes Copolymeres eine Reihe von Olefin-Einheiten zwischen den Sauerstoff-Paaren enthält, so kann die thermische Sprengung einer O—O-Bindung und darauf folgende Abspaltung von CO-Gruppen bald ein C-Radikal liefern, das nun nicht mehr gespalten wird. Also ist jede „Unvollkommenheit“ der Copolymerkette ein potentieller Initiator weiterer Polymerisation.

Eines der Probleme, die noch darauf warten gelöst zu werden, ist wohl die Beschreibung der chemischen Wirkungsweisen der Inhibitoren bei den Polymerisations- oder Autoxydationsvorgängen.

Eingegangen am 6. Mai 1954 [A 595]

³⁸⁾ H. Kwart, Dissertat. Harvard Univers. 1948.

³⁹⁾ H. Staudinger u. L. Lautenschläger, Liebigs Ann. Chem. 488, 1 [1931].

⁴⁰⁾ C. E. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 67, 217 [1945].

⁴¹⁾ F. A. Bovey u. J. M. Kolthoff, ebenda 69, 2143 [1947].

⁴²⁾ G. W. Kennerly, Dissertat. Harvard Univers. 1949.

⁴³⁾ C. H. Bamford u. M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc. A 198, 252 [1949]; J. L. Bolland u. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42, 239 [1946].

⁴⁴⁾ E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. H. Seubold u. W. E. Vaughan, Discuss. Faraday Soc. 70, 246 [1951].

⁴⁵⁾ S. S. Medvedev u. P. Tseitlin, Acta Physiochim. URSS 20, 3 [1945].