

meres, sondern Polystyrol. Die Polymerisation führt in wenigen Minuten zu annähernd vollständigem Umsatz. Sie wird durch Hydrochinon oder m-Dinitrobenzol nicht gehemmt. Da ferner ein Gemisch von Styrol und Methylmethacrylat ein Copolymeriat gibt, das vorwiegend aus Styrol-Grundbausteinen besteht, wird auf einen kationischen Mechanismus geschlossen. In Übereinstimmung hiermit wird eine Hemmung der Polymerisation durch Anwesenheit von Wasser beobachtet. Die möglichen Reaktionen zwischen flüssigem Schwefeldioxyd und Hydroperoxyden wurden diskutiert. Modellversuche zeigen, daß intermediär gebildetes Schwefeltrioxyd, Schwefelsäurehalbester oder Schwefelsäure als Katalysatoren anzunehmen sind. Die Polymerisationen werden durch Lösungsmittel stark beeinflusst.

## Über anionische Pfpf-Polymerisationen

G. Greber, G. Egle und J. Tölle, Freiburg/Brsg.

Durch Addition von Diäthylaluminiumhydrid an Polymere, die ungesättigte C=C-Gruppen enthalten, entstehen makromolekulare aluminiumorganische Verbindungen, die die typischen Reaktionen dieser Stoffklasse zeigen. Mit Verbindungen der Übergangsmetalle bilden sie makromolekulare Komplexkatalysatoren für die Pfpf-Polymerisation von Äthylen und Propylen. Mit Propylen entsteht ein Pfpfpolymere mit isotaktischen Seitenästen.

Setzt man metallorganische Reagenzien mit Copolymeren um, die Nitrilgruppen enthalten, so entstehen Makromoleküle mit N-Metallbindungen. Diese ermöglichen es, Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylpyridin aufzupfropfen.

Makromolekulare Ionenradikale bzw. Carbanionen erhielten wir durch Elektronenübertragung von Metallen auf die C=O-, C≡N- und C=C-Bindungen geeigneter Makromoleküle (im Fall der C=O-Gruppe entstehen z. B. Poly-Ketyle). Diese eignen sich ebenfalls zur Aufpfropfung von Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylpyridin und Styrol.

Weiter wurde gefunden, daß durch Alkalimetall-Aromaten-Komplexe halogenhaltige Polymere (z. B. Poly-p-Chlorstyrol) unter schonenden Bedingungen schnell und quantitativ metalliert werden. Überschüssiges Metallierungsmittel tritt dabei nicht auf. Diese metallorganischen Makromoleküle können dann mit allen oben genannten Monomeren gepfropft werden.

## Neue Methode zur Polymerisation von Äthylen bei niederen Drucken

G. Bier und G. Meßwarb, Höchst

Wäßrige Lösungen von Silbersalzen wie  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$  mittlerer und höherer Konzentration haben schon bei niederen Drucken ein erhebliches Lösungsvermögen für Äthylen und höhere Olefine. Die Lösung erfolgt über einen Silbersalz-Olefin-Komplex. Äthylen läßt sich in solchen Lösungen bei milden Bedingungen mit Hilfe von organischen und anorganischen Peroxyden in hochmolekulare Produkte überführen [1].

Es ist vorteilhaft, Peroxyd und Äthylen laufend im Maße des Verbrauches nachzugeben.

Der günstigste experimentelle Bereich liegt bei 10 bis 40 °C und bei 5 bis 50 atü.

Das Silbersalz hat offenbar folgende Funktionen:

- a) Es erlaubt eine relativ hohe Konzentration an Äthylen
- b) Es erhöht vermutlich die Aktivität der Doppelbindung
- c) Es bildet mit dem Peroxyd ein Metallredoxsystem.

Wichtig ist das Molverhältnis Äthylen/Silbersalz. Überwiegt das Silbersalz stark, so erhält man geringe Poly-

[1] Belg. Patent 602153 der Farbwerke Hoechst AG. (Erfinder: E. Nölken, G. Meßwarb, G. Bier, M. Lederer) (außer den Erfindern bearbeitet von W. Eichhorn, K. Hofmann, St. Müllner, S. Röisinger, O. Fuchs, H. J. Leugering).

merisationsgeschwindigkeiten; es findet in der Reaktion Silbersalz + Peroxyd ein starker Aktivatorverbrauch statt. Im Bereich Äthylen/Silbersalz  $\approx 1$  ist die Polymerisationsgeschwindigkeit etwa  $\propto$  Äthylen-Konzentration und  $\propto$  Katalysator-Konzentration. Im Bereich Äthylen/Silber  $\gg 1$  (z. B. Drucken  $> 50$  atm bei 30 °C) vergrößert eine Druckerhöhung die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht. Anscheinend wirkt freies – nicht komplexgebundenes Äthylen – schwach kettenabbrechend.

Die Polymerisation kann auch durch energiereiche Strahlung eingeleitet werden. Die Quantenausbeute ist dabei im Vergleich zu früheren Untersuchungen auf dem Gebiet der Äthylen-Polymerisation sehr hoch.

Es wurde Polyäthylen in einem weiten Molgewichtsbereich hergestellt. Es hat eine Dichte im unteren Bereich von Ziegler-Polyäthylen. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß eine Langkettenverzweigung vorliegt.

## Sterische Einflüsse und Taktizität bei der radikalischen Polymerisation von Methacrylsäure

G. Schröder, Darmstadt

Es wurde Methacrylsäure in wäßriger Lösung sowohl als freie Säure bei pH 2,5 als auch in Form des Natriumsalzes bei pH 7–8 bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert und die Taktizität nach Methylieren zu Polymethylmethacrylat bestimmt. In beiden Fällen werden mit steigender Temperatur die syndiotaktischen Anteile geringer und die Syndiotaktizität ist bei der Polymerisation des Salzes wesentlich höher als bei der Polymerisation der freien Säure.

Erheblich geringer syndiotaktische Polymerisate wurden bei der Polymerisation von Methacrylsäure in organischen Lösungsmitteln erhalten. Bei der Polymerisation mehrerer Salze der Methacrylsäure ergab sich kein oder höchstens ein geringer Einfluß der Größe des Kations, wohl aber ein starker Einfluß des Lösungsmittels.

Zur Erklärung wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Addition eines neuen Monomeren an das wachsende Makroradikal bevorzugt aus der Konformation mit der geringsten sterischen und elektrostatischen Wechselwirkung eintritt. Es zeigte sich, daß die unterschiedliche Raumerfüllung und elektrostatische Wechselwirkung der Substituenten nicht die einzigen die Taktizität bestimmenden Faktoren sein können, sondern daß zumindest im Falle der Methacrylsäure und ihrer Salze auch die Solvathülle zu berücksichtigen ist.

## Die Verzweigung bei Polyvinylacetat

G. V. Schulz und D. Stein, Mainz

Der Verzweigungsgrad des Polyvinylacetats wird durch die Übertragungskonstante  $C_p$  und den Umsatz festgelegt. Vortr. bestimmten  $C_p$  nach der Methode der  $\alpha$ -Polymeren (Schulz, Henrici, Olivé, 1955) mit dem Ergebnis:  $C_p \cdot 10^4 = 2,5 \pm 0,5$ . Dieser Wert liegt nicht wesentlich über dem des Polystyrols. Bei der präparativen Herstellung der  $\alpha$ -Polymeren zeigte es sich, daß besondere Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und auch der Vermeidung höherer Temperaturen notwendig sind. Sauerstoff führt zu hohen Übertragungskonstanten (Stein und Schulz, 1960), die das Ergebnis fälschen, und die Anwendung zu hoher Temperaturen führt zum Auftreten von Allylgruppen, die schon in geringer Konzentration starke Inhibitorwirkungen erzeugen.

Ferner wurden die Absolutwerte der Konstanten  $k_w$  und  $k_{ab}$  neu ermittelt, wobei die Versuche mit intermittierender Beleuchtung von Mattheson (1949) und Bartlett (1950) mit verwendet wurden. Es zeigt sich, daß beide Konstanten erheblich höher liegen, als die heute noch allgemein angenomme-

nen Literaturwerte. Beispielsweise ist bei 60 °C  $k_{ab} = 5 \cdot 10^8$ . Das läßt vermuten, daß auch ohne den Einfluß des Trommsdorff-Effektes Diffusionsvorgänge den Polymerisationsvorgang (mindestens teilweise) kontrollieren.

### Entropie- und Energie-Veränderungen bei der elastischen Dehnung gequollener Polyvinylalkohol-Modellfäden

H. Abe und W. Prins, Delft/Niederlande

Es wurden aus einem wäßrigen Polyvinylalkohol-Gel, welches 20 % Polyvinylalkohol (völlig hydrolysiertes Polyvinylalkohol, < 1 % Acetyl-Reste) enthielt, isotrope, zylindrische Modellfäden in einem Methylalkohol-Koagulationsbad hergestellt. Die gequollenen Fäden wurden mit Diacetaldehyd-monosulfid bei unterschiedlichen Temperaturen in einem angesäuerten  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Bad vernetzt. Derart konnten verschiedene Vernetzungsgrade (1 bis 11 % umgesetzte OH-Gruppen) und Quellungsgrade (2 bis 9) der Fäden (Durchmesser 0,5 bis 0,8 mm) erhalten werden. Eine zweite Art von Fäden wurde aus einer 40-proz. Lösung partiell hydrolysierten Polyvinylalkohole (13 % Acetyl-Reste) gesponnen und mit Formaldehyd behandelt. Dann entstehen nur intramolekulare Ringe (36 % der Hydroxyl-Gruppen reagieren). Beide Arten von Fäden sind in kochendem Wasser nicht mehr löslich.

Spannung-Dehnung- und Spannung-Temperatur-Diagramme der Fäden im Quellungsgleichgewicht in Wasser (20 bis 90 °C) wurden ermittelt. Eine vollständige thermodynamische Analyse der Elastizität erfordert auch Messungen des Fadenvolumens (mikroskopisch) in Abhängigkeit von der Dehnung und Temperatur [1, 2].

Die Analyse zeigt, daß die Elastizität des Formaldehyd-Fadens der verallgemeinerten Kautschuk-Theorie gehorcht [3] (u. a. ist die Dehnungsenergie negativ und angenähert ebenso groß wie die negative Dehnungsentropie). Die Dialdehyd-Fäden verhalten sich oberhalb 70 °C fast wie ein idealer Kautschuk (keine Dehnungsenergie), weisen aber große positive Dehnungsenergien und -Entropien unterhalb 70 °C auf. Dieses Verhalten bei niedrigen Temperaturen ist wahrscheinlich eine Folge der Tendenz völlig hydrolysierten Polyvinylalkohole zur partiellen Kristallisation, oder der Tendenz zur partiellen Spiralbildung ihrer Ketten.

### Assoziation von Hochpolymeren in Lösung

J. Hengstenberg und E. Schuch, Ludwigshafen

In Lösungen von Hochpolymeren ist mehrfach die Bildung von Assoziaten festgestellt worden. Die Bildung der Assoziate ist oft reversibel und beeinflußt das Verhalten der Lösungen besonders bei der Fraktionierung und bei Molekulargewichtsbestimmungen.

Am Polyvinylchlorid wurden von den Vortr. die Voraussetzungen für die Bildung von Assoziaten und ihr Verhalten eingehend untersucht. Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge ergaben, daß die Assoziate aus einer bestimmten Anzahl von Einzelmolekülen bestehen; sie bilden diskrete Teilchen, deren Mengen bis zu 50 % des gelösten Stoffes betragen können. Assoziate von Polyvinylchlorid treten in Dioxan, Methyläthylketon, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran sowie in solchen Lösungsmittelgemischen auf, die Alkohole enthalten. In Cyclohexanon wurden Assoziate im allgem. nicht beobachtet. In Mischungen von Lösungsmitteln hängt ihre Entstehung von dem Löseverfahren ab.

Starken Einfluß auf die Assoziation hat das Molekulargewicht. Mit dessen Zunahme wächst auch der Anteil der

Assoziate stark. In Lösungen hochpolymerer Fraktionen kann er 50 % betragen (bei unfractionierten Produkten erheblich niedriger). Die Konzentrationsabhängigkeit des assoziierten Anteils ist gering; auch bei  $c = 0,1$  g/100 ml ist er noch nachweisbar.

In den meisten Systemen zerfallen die Assoziate bei höheren Temperaturen, bilden sich jedoch nach der Abkühlung, z. T. allerdings sehr langsam, erneut.

Das Teilchengewicht der Assoziate läßt sich aus ihrem Sedimentations-Koeffizienten abschätzen. Für die Assoziate ist (auf die Konzentration  $c = 0$  extrapoliert) die Sedimentationskonstante etwa 4- bis 6-mal so groß wie für die Einzelmoleküle. Elektronenmikroskopisch ergab sich ein Teilchendurchmesser von 158 Å. [VB 564]

### Mechanismen der Chromsäure-Oxydation

K. B. Wiberg, Seattle, Washington (USA)

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 16. Januar 1962

Die Geschwindigkeiten der Oxydation aliphatischer sowie der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe laufen den Geschwindigkeiten der radikalischen Wasserstoff-Abspaltung parallel. Hingegen sind sie von den relativen Solvolysengeschwindigkeiten der entspr. Chloride recht verschieden. Hieraus und aus anderen Beobachtungen ist zu schließen, daß während des Primärschrittes ein Wasserstoff-Atom aus dem Kohlenwasserstoff-Molekül abgespalten wird. Das entstehende Alkyl- oder (substituierte) Benzyl-Radikal reagiert zum Endprodukt weiter.

Die Oxydation eines Kohlenwasserstoffs mit optisch aktivem tertiärem Reaktionszentrum ergab einen tertiären Alkohol, in welchem die Konfiguration zu 80 % erhalten geblieben war. Dies läßt darauf schließen, daß der zweite Schritt der Reaktion in der Rekombination des Alkyl-Radikals mit Chrom(V) innerhalb des Lösungsmittelkäfigs besteht. Dadurch bildet sich Chrom(IV)-ester, der unter Chrom-Sauerstoff-Spaltung hydrolysiert wird. Diese Ansicht ist auch mit dem Verlauf der Hydrolyse von Tetra-tert.-butoxy-chrom(IV) in Einklang.

Etwas anders verläuft die Etard-Reaktion der Kohlenwasserstoffe. Die Oxydation von n-Propylbenzol liefert Propiophenon und Benzyl-methyl-keton im Verhältnis 1 : 3. Das letztere Produkt entsteht durch primären  $\alpha$ -Angriff, auf den eine Umlagerung folgt, wie man durch Deuterium-Markierung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zeigen kann. Das Produktverhältnis hängt von der Chromylchlorid-Konzentration ab, hohe Konzentrationen begünstigen die Bildung von Propiophenon. Dies zeigt, daß das Propiophenon durch zwei aufeinanderfolgende normale Oxydationen gebildet wird, während das Benzyl-methyl-keton durch eine auf die Primäroxidation folgende Eliminierung und anschließende Reaktion des Olefins mit Chromylchlorid entsteht. [VB 570]

### Untersuchungen an Isopoly-Wolframat- und Isopoly-Molybdat-Anionen in wäßriger Lösung

O. Glemser und W. Holznagel, Göttingen

Kolloquium im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen, am 29. Januar 1962

Je nach pH liegen die Isopolywolframat- und Isopolymolybdat-Anionen in verschiedenen Kondensationsstufen vor, und zwar wurde gefunden

1. für Isopolymolybdat-Lösungen: Als höchste Kondensationsstufe tritt in sog. Metamolybdat-Lösungen ( $\text{pH} \approx 3$ ;  $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-} = 1,5$ ) das Oktamolybdat-Anion,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , auf. Der Hydrolysegrad des Oktamolybdates wurde in Ab-

[1] A. Ciferri, C. A. J. Hoeve u. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 83, 1015 (1961).

[2] S. Gabriel u. W. Prins, J. Polymer Sci. 51, 279 (1961).

[3] A. Ciferri, J. F. Polymer Sci. 54, 149 (1961).