

0.2440 g Base verbr. 7.91 ccm  $n/10$ -Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung durch Phenolphthalein.

Ber. (einbasisch) N 4.54. Gef. N 4.54.

Bei der titrimetrischen Imidazolin-Bestimmung darf am Anfang die Salzsäure nur anteilweise zugesetzt werden, da die in Wasser nur wenig löslichen höhermolekularen Basen langsam als Hydrochloride in Lösung gehen. Durch Erwärmen auf etwa 60–70° wird der Lösungsvorgang beträchtlich gesteigert.

Dieses Verhalten ermöglicht im übrigen in einem Gemisch von offenkettigem Monoacyläthylendiamin und Imidazolin den Gehalt an letzterem quantitativ zu bestimmen. Man behandelt zu diesem Zwecke mit einer überschüssigen Menge  $n/10$ -Salzsäure und fügt dann so lange  $n/10$ -Lauge hinzu, bis Phenolphthalein wieder rot gefärbt wird. Die verbrauchte Säremenge gibt ein Maß für den Gehalt an Imidazolin, da Monoacyläthylendiamine unter diesen Versuchsbedingungen keine Salzsäure binden.

## 247. G. V. Schulz: Über die Aktivierungsenergien der 1.4- und der 1.2-Polymerisation des Butadiens\*).

[Aus d. Forschungsabteil. für makromolekulare Chemie d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. September 1941.)

Vor einiger Zeit teilten K. Ziegler, H. Grimm und R. Willer<sup>1)</sup> Versuche über die Polymerisation des Butadiens unter der Einwirkung von Lithiumbutyl mit, in denen die Bedingungen, unter denen 1.4- bzw. 1.2-Addition eintrat, näher untersucht wurden. Die Struktur der niederen Polymeren wurde in der Weise analysiert, daß diese nach Abspaltung des Alkalimetalls hydriert wurden, und dann das Mengenverhältnis der so entstandenen normalen und verzweigten Paraffine festgestellt wurde. Nach Addition von 2 Molekülen Butadien findet man dann, wenn das erste Butadien in 1.4-Stellung eingebaut ist, *n*-Dodekan, dagegen bei 1.2-Einbau Äthyldekan. Die Autoren kamen hierbei zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis von 1.4- zu 1.2-Addition stark von der Temperatur, dagegen annähernd nicht von der Art des Lösungsmittels und der Zugabegeschwindigkeit des Butadiens abhängt. Aus ihren Versuchen ergibt sich, daß bei –50° 95% Äthyldekan und 5% Dodekan entstehen; bei +100° sind die entsprechenden Mengen 20 bzw. 80%.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die 1.4-Addition eine höhere Aktivierungswärme und Aktionskonstante besitzt als die 1.2-Addition. Aus den obigen Angaben läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergien und der Quotient der Aktionskonstanten der beiden Anlagerungsarten in folgender Weise berechnen. Das Verhältnis  $\chi$  der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_{1.4}$  und  $v_{1.2}$  ist gleich dem Mengenverhältnis der beiden entstandenen Additionsprodukte  $m_{1.4}$  und  $m_{1.2}$ , also

$$\chi = \frac{v_{1.4}}{v_{1.2}} = \frac{m_{1.4}}{m_{1.2}} \quad (1)$$

\* XIII. Mitteil. über die Kinetik der Kettenpolymerisationen; XII. Mitteil.: G. V. Schulz u. F. Blaschke, Ztschr. Elektrochem. 47, im Druck [1941]. Gleichzeitig 283. Mitteil. über makromolekulare Verbindungen; 282. Mitteil.: H. Staudinger, H. Stock u. K. F. Dämis, Melland. Textilber., im Druck.

<sup>1)</sup> A. 542, 90 [1939].

Gehorcht die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Arrheniuschen Gleichung, also z. B.

$$\log v_{1.4} = \log A'_{1.4} - \frac{q_{1.4}}{4.57 T} \quad (2)$$

(und desgleichen für  $v_{1.2}$ ), so ergibt sich für das Geschwindigkeitsverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\log \alpha = \log \frac{\epsilon}{A'_{1.2}} \quad (3)$$

wobei

$$\alpha = \frac{A'_{1.4}}{A'_{1.2}} = \frac{A_{1.4}}{A_{1.2}} \quad (4)$$

ist. Die  $A'$ -Werte sind die Aktionskonstanten der Reaktionen dividiert durch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe. Letztere heben sich bei der Division fort, so daß  $\alpha$  gleich dem Verhältnis der Aktionskonstanten ist. Ferner ist

$$\epsilon = q_{1.4} - q_{1.2} \quad (5)$$

wobei  $q_{1.2}$  und  $q_{1.4}$  die Aktivierungsenergien der beiden Additionsarten sind. Gehören zu den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  die Werte  $x_1$  und  $x_2$ , so gilt wegen (3)

$$\epsilon = \frac{4.57 \log (x_1/x_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (6)$$

Die Auswertung führt zu dem in der folgenden Tafel mitgeteilten Ergebnis

Nr.	°C	T	$\alpha$	$x_1/x_2$	$\epsilon$ kcal/Mol	$\alpha$
1	- 50	223	0.052	{ } 0.013	4.8	$2.6 \times 10^3$
2	+ 100	373	4.0			

Unter der Voraussetzung, daß zwischen  $-50^\circ$  und  $+100^\circ$  die Arrheniusgleichung zutrifft, ist das Verhältnis der 1.4- zur 1.2-Addition in diesem Gebiet durch die Beziehung

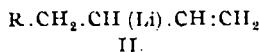
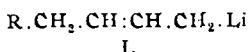
$$\alpha = 2.6 \times 10^3 \times e^{-4800/RT} \quad (7)$$

festgelegt.

Man ist versucht, die um den Faktor 2600 höhere Aktionskonstante der 1.4-Addition auf einen höheren sterischen Faktor dieser Additionsart zurückzuführen. Eine genauere Berücksichtigung der möglichen Reaktionsformen zeigt jedoch, daß wahrscheinlich  $\epsilon$  und  $\alpha$  keine einfachen, sondern stark zusammengesetzte Größen sind.

Nimmt man zunächst der Einfachheit halber an, daß das Butadien immer mit dem endständigen C-Atom reagiert, und die dirigierende Wirkung von

dem metallhaltigen Molekül ausgeht, so kann man, wie es Ziegler schon macht, eine Tautomerie des letzteren annehmen (R bedeutet Butyl):



Die Verbindung I führt dann zu 1.4-Einlagerung, die Verbindung II zu 1.2-Einlagerung des zuerst angelagerten Butadienmoleküls. Bei diesem Reaktionsmechanismus steckt in der Größe  $\epsilon$  außer den Aktivierungsenergien der beiden Reaktionsformen nach (5) noch die Umwandlungswärme zwischen den tautomeren Formen I und II. Der hohe Wert von  $\alpha$  könnte darauf zurückgeführt werden, daß I entsprechend häufiger als II ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen I und II müßte ziemlich groß sein, da die Zugabegeschwindigkeit des Butadiens nach Ziegler und Mitarbb. innerhalb gewisser Grenzen keinen merklichen Einfluß auf  $\alpha$  hat.

Versucht man, die für  $\epsilon$  und  $\alpha$  gefundenen Werte auf Grund der von B. Eistert<sup>2)</sup> angenommenen Ionenauffassung der Polymerisation zu deuten, und nimmt man ferner an, daß sich das Butadien auch mit den inneren C-Atomen anlagern kann, so ist die Auslegung der oben gefundenen Zahlenwerte noch weniger übersichtlich. Besonders ist die höhere Aktionskonstante der 1.4-Addition nicht so unmittelbar verständlich zu machen. Allerdings reichen die bisherigen Versuche nicht dazu aus, zwischen den verschiedenen Reaktionsmechanismen eine sichere Entscheidung zu treffen.

Praktisch ist die Kenntnis der Zahlen  $\epsilon$  und  $\alpha$  von großer Bedeutung, und es wäre zu wünschen, daß sie auch für andere Polymerisationsarten des Butadiens bekannt würden. Sie ermöglichen es, anzugeben, in welchem Mengenverhältnis die 1.4- und die 1.2-Stellung der Butadienreste im Buna-molekül unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen vertreten ist. Ein polymolekularer Stoff ist grundsätzlich nicht durch eine Konstitutionsformel sondern nur durch derartige statistische Angaben (wie Mittelwert und Verteilungsfunktion der Molekulargewichte<sup>3)</sup>, relative Häufigkeit des 1.4- und 1.2-Einbaus, Zahl der Verzweigungsstellen usw.) chemisch eindeutig zu beschreiben, denn die für die Aufstellung einer Konstitutionsformel nötige Grundlage, Gleichheit aller Moleküle in einer für die Untersuchung ausreichenden Stoffmenge, ist hier nicht gegeben. Moleküle mit Polymerisationsgraden der Größenordnung 10<sup>3</sup>, mit Verzweigungen und verschiedener Einbaumöglichkeit des Monomeren<sup>4)</sup>, haben, wie sich leicht ausrechnen läßt, derart viele Isomeriemöglichkeiten, daß auch in einer handlichen Menge des aus ihnen aufgebauten Stoffes kein Molekül dem anderen gleicht.

<sup>2)</sup> Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 108.

<sup>3)</sup> Über den Begriff des polymolekularen Stoffes und die Methoden zur Bestimmung der Verteilung der Molekulargewichte vergl. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochem. **44**, 102 [1938]; Ztschr. physik. Chem. [B] **47**, 155 [1940].

<sup>4)</sup> Über die Bestimmung des Molekulargewichtes und der Verzweigung von Butadien-polymerisaten vergl. H. Staudinger u. K. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **157**, 158 [1941].